



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Technologia wytwarzania oraz właściwości elektryczne i magnetyczne multiferroikowej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$

**Author:** Jolanta Dercz

**Citation style:** Dercz Jolanta. (2009). Technologia wytwarzania oraz właściwości elektryczne i magnetyczne multiferroikowej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**Uniwersytet Śląski**  
**Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach**  
**Katedra Materiałoznawstwa**  
**Zakład Dydaktyki Przedmiotów Technicznych**

---

**Technologia wytwarzania oraz właściwości  
elektryczne i magnetyczne multiferroikowej  
ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$**

**Praca doktorska**

**Autor: mgr Jolanta Dercz**

**Promotor: prof. UŚ dr hab. Jan Ilczuk**

---

**SOSNOWIEC 2009**

*Pragnę w szczególny sposób podziękować:  
Panu prof. dr hab. Janowi Hozukowi,  
promotorowi mojej pracy doktorskiej,  
za pomoc, motywację oraz cenne wskazówki  
udzielone w trakcie realizacji niniejszej pracy  
oraz  
prof. dr hab. Zygmuntwi Surcwińskowi,  
za okazowaną życzliwość, za wszechstronną pomoc  
oraz dzielenie się wiedzą i naukowym doświadczeniem*

*Pracę dedykuję moim Kochanym Rodzicom*

*za bezgraniczną pomoc, motywację,*

*wiarę, duchowe wsparcie i zrozumienie,*

*mojemu Męścowi Grzegorzowi*

*za miłość, cierpliwość i poświęcenie*

*oraz*

*moim Tęściom za*

*wyrozumiałość oraz życzliwość.*

## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP .....	6
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	11
2.1. Wprowadzenie .....	11
2.2. Termodynamiczna teoria ferroików.....	11
2.3. Ferroiki pierwszego rzędu (pierwotne).....	15
2.3.1. Ferromagnetyki.....	15
2.3.2. Ferroelektryki.....	18
2.3.3. Ferroelastyki .....	21
2.4. Multiferroiki.....	24
2.4.1. Ogólna charakterystyka .....	24
2.4.2. Ferroelektromagnetyki.....	28
2.4.3. Ferroelektromagnetyki jednofazowe o strukturze typu perowskitu.....	32
2.4.4. Ferroelektromagnetyki o bizmutowej warstwowej perowskitopodobnej strukturze.....	35
2.4.4.1. Ogólna charakterystyka struktur warstwowych.....	35
2.4.4.2. Fazy Dion - Jacobson'a.....	38
2.4.4.3. Fazy Ruddlesden - Popper'a .....	39
2.4.4.4. Fazy Aurivilliusa.....	40
2.5. Podsumowanie .....	48
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	50
3.1. Wprowadzenie .....	50
3.2. Metodyka badań.....	51
3.2.1. Analiza termiczna (DTA) i termogravimetria (TG).....	51
3.2.2. Analiza rentgenowska.....	51
3.2.3. Spektroskopia Mössbauera .....	54
3.2.4. Mikroskopia elektronowa .....	60
3.2.5. Gęstość względna.....	61
3.2.6. Metody elektryczne.....	62
3.2.6.1. Pętla histerezy dielektrycznej .....	62
3.2.6.2. Względna przenikalność elektryczna, tangens kąta strat dielektrycznych, przewodnictwo elektryczne.....	63

3.3. Materiał badań .....	66
3.3.1. Charakterystyka materiału proszkowego .....	69
3.4. Zagęszczanie i spiekanie proszków ceramicznych .....	80
3.4.1. Proces pastylkowania na zimno i spiekania swobodnego.....	80
3.4.2. Proces jednoosiowego prasowania na gorąco.....	83
3.5. Wyniki badań dla złożonych tlenków służących do syntezy ceramiki BTF .....	86
3.5.1. Wyniki badań dla ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .....	86
3.5.2. Wyniki badań dla ceramiki $\text{BiFeO}_3$ .....	90
3.6. Wyniki badań dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ .....	94
3.6.1. Badania strukturalne .....	94
3.6.1.1. Analiza rentgenowska.....	94
3.6.1.2. Analiza SEM.....	101
3.6.1.3. Spektroskopia efektu Mössbauera .....	109
3.6.2. Gęstość względna.....	114
3.6.3. Badanie właściwości elektrycznych .....	115
3.6.3.1. Pętla histerezy dielektrycznej .....	115
3.6.3.2. Przenikalność elektryczna.....	119
3.6.3.3. Przewodnictwo elektryczne .....	124
3.7. Podsumowanie .....	129
4. WNIOSKI .....	134
LITERATURA .....	135
STRESZCZENIE.....	142

# 1. WSTĘP

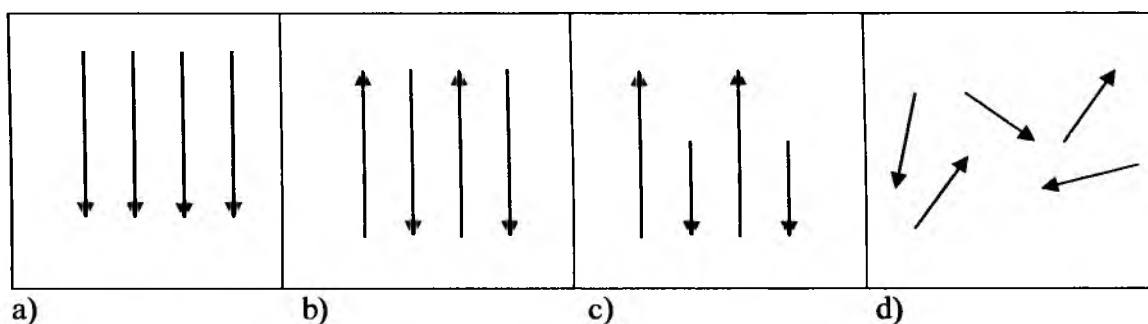
Przedmiotem niniejszej dysertacji doktorskiej jest technologia wytwarzania i badanie właściwości fizycznych tworzyw ceramicznych zaliczanych do rodziny tzw. materiałów inteligentnych. *„Materiały inteligentne są to materiały szczególnie silnie reagujące i „odpowiadające” na oddziaływania zewnętrzne (sensory, przetworniki itd.) i/lub służące do budowy różnorodnych elementów pamięci (kształtu, informacji itd.)”* [1].

Rodzina materiałów inteligentnych jest bardzo liczna. Najczęściej wytwarzane są one w formie monokryształów, polikryształów, (np. materiały ceramiczne), kompozytów, jak również w formie cienkich warstw, czy też układów wielowarstwowych typu „sandwich” [2]. Są one tym inteligentniejsze im wykazują większą pojemność pamięci oraz im silniej zmieniają się ich właściwości pod wpływem oddziaływań zewnętrznych. Wśród materiałów inteligentnych szczególne miejsce zajmują ferroiki, biferroiki i multiferroiki charakteryzujące się unikalnymi właściwościami fizycznymi [3-9].

W 1969 roku A. Aizu [10] objął pojęciem ferroiki szeroką rodzinę materiałów, posiadających w swej nazwie przedrostek „ferro”. Ferroiki, jako inteligentne materiały elektroniczne, wykazują jeden z następujących stanów uporządkowania:

- stan spontanicznie uporządkowanych momentów magnetycznych (ferromagnetyki (FM), antyferromagnetyki (AFM), ferrimagnetyki (FIM));
- stan spontanicznie uporządkowanych momentów elektrycznych (ferroelektryki (FE), antyferroelektryki (AFE), ferrielektryki (FIE));
- stan spontanicznej deformacji struktury (ferroelastyki (FES)).

Istotnym kryterium klasyfikacji ferroików jest rodzaj uporządkowania magnetycznego, elektrycznego lub sprężystego. Założenie to pozwoliło na włączenie do rodziny ferroików materiałów z nieuporządkowanymi układami magnetycznymi, elektrycznymi lub sprężystymi. Tak, więc do ferroików należą zarówno antyferromagnetyki (AFM), ferrimagnetyki (FIM), antyferroelektryki (AFE), ferrielektryki (FIE) i antyferroelastyki (AFES), jak również paramagnetyki (PM), paraelektryki (PE) i paraelastyki (PES) (Rys. 1) [11-13].



**Rys. 1.** Schemat typu uporządkowania momentów dipolowych magnetycznych, elektrycznych i elastycznych:

- a) FM, FE, FES,
- b) AFM, AFE, AFES,
- c) FIM, FIE, FIES,
- d) PM, PE, PES.

Układy sztucznej inteligencji bazujące na ferroikach mogą być sterowane za pomocą ściśle określonego rodzaju oddziaływań np. elementy ferromagnetyczne za pomocą pola magnetycznego, elementy ferroelektryczne - pola elektrycznego, oraz elementy ferroelastyczne - pola naprężeń mechanicznych. Inteligencja ferroików przejawia się jednak w tym, że wykazywać one mogą oprócz głównych właściwości (FM, FE, FES) właściwości dodatkowe np. ferromagnetyki efekt magnetostrykcyjny, piromagnetyczny, ferroelektryki efekt elektrostrykcyjny, piezoelektryczny. Dlatego też elementy ferroikowe mogą reagować również na inne bodźce (np. sensory promieniowania cieplnego, sensory naprężeń mechanicznych itd.), jak również przetwarzać jeden rodzaj energii w inny (np. przetworniki elektromechaniczne) [14]. Ferroiki są kryształami, w których występuje przynajmniej jedna przemiana fazowa zmieniająca jego symetrię. Zmiana symetrii kierunkowej podczas przemiany fazowej występuje we wszystkich ferroikach [15].

Każdy ferroik wykazuje, co najmniej dwa różne stany orientacyjne parametru uporządkowania. Jeden stan uporządkowania różni się od drugiego energią swobodną  $\Delta g = g_2 - g_1$ . Teoria termodynamiczna [16 - 20], pozwoliła wyodrębnić ferroiki I rzędu, dla których różnica energii swobodnych  $\Delta g$  jest wprost proporcjonalna do przyłożonego pola elektrycznego (E), magnetycznego (H) oraz naprężeń mechanicznych ( $\sigma$ ). Ferroiki II rzędu, gdzie  $\Delta g$  jest wprost proporcjonalna do kwadratu przyłożonego pola elektrycznego, magnetycznego lub naprężeń mechanicznych. Zaliczamy tutaj również materiały, dla których  $\Delta g$  jest wprost proporcjonalna do iloczynu przyłożonego pola elektrycznego i magnetycznego, pola elektrycznego



i naprężeń mechanicznych lub pola magnetycznego i naprężeń mechanicznych. Materiały te nazwano multiferroikami. Wśród ferroików III rzędu znajdują się materiały multiferroikowe, dla których  $\Delta g \sim E^2 H$ ,  $EH^2$ ,  $E^2 \sigma$ ,  $H^2 \sigma$  lub  $EH\sigma$ .

H. Schmid w 1994 roku [21] multiferroikami nazwał materiały wykazujące równocześnie, co najmniej dwa stany ferroikowe. W tego typu materiałach spontaniczne namagnesowanie ( $M_s$ ), spontaniczna polaryzacja ( $P_s$ ), oraz spontaniczna deformacja struktury krystalicznej ( $\eta_s$ ) mogą być zmieniane zarówno przez pole magnetyczne ( $H$ ), pole elektryczne ( $E$ ) jak i przez naprężenie mechaniczne ( $\sigma$ ).

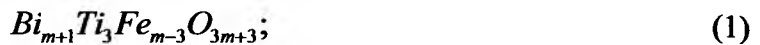
W niektórych multiferroikach występują tylko dwa uporządkowane podukłady. Materiały takie nazywane są biferroikami, a należą do nich:

- ferroelektromagnetyki (FM + FE);
- ferroelektroelastyki lub elastoferroelektryki (FE + FES);
- ferromagnetoelastyki lub elastoferromagnetyki (FM + FES).

Materiały, w których jednocześnie istnieje uporządkowanie momentów magnetycznych i elektrycznych nazwano ferroelektromagnetykami. W ferroelektrykach lub ferroelastykach możliwe jest wytworzenie stanu magnetycznego poprzez wprowadzenie kationów metali przejściowych o niezapełnionej podpowłoce  $d$  np. żelaza, manganu, kobaltu, niklu, tytanu, itp. Stan taki można wytworzyć np. w związkach typu perowskit, z których większość wykazuje stan ferroelektryczny. Ferroelektromagnetyki o strukturze typu perowskitu podzielić można na proste perowskity, podwójne perowskity i perowskitowe roztwory stałe [22]. Otrzymanie struktur wykazujących efekt ferroelektromagnetyczny jest utrudnione. Wynika to z niekompatybilności ferromagnetyzmu z ferroelektrycznością. Materiał ferroelektryczny jest dielektrykiem, natomiast ferromagnetyk jest przewodnikiem elektryczności [23]. W znanych ferroelektromagnetykach ferroelektryczne (FE, AFE, FIE) punkty Curie położone są najczęściej powyżej temperatury pokojowej ( $T_{CE} > T_r$ ), natomiast ferromagnetyczne (FM, FIM) punkty Curie ( $T_{CM}$ ) oraz antyferromagnetyczne (AFM) temperatury Neela ( $T_N$ ) znajdują się najczęściej w obszarze niskich temperatur.

Jednym z głównych przedstawicieli multiferroików o strukturze typu perowskitu, wykazującym jednoczesne właściwości ferromagnetyczne oraz ferroelektryczne, jest żelazian bizmutu  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) [24, 25].

Najbardziej perspektywicznymi ferroelektromagnetykami są bizmutowe tlenki o warstwowej perowskitopodobnej strukturze (BLPO). W perowskitach na bazie bizmutu w wyniku deficytu tlenu następuje deformacja struktury krystalicznej, polegająca na tworzeniu się tzw. struktur warstwowych [4]. Jednym z przykładów struktur warstwowych są fazy Aurivilliusa [26, 27]. Bizmutowe tlenki o warstwowej strukturze perowskitopodobnej zbudowane są z regularnie ułożonych bizmutowych warstw  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  przeplatających się z perowskitowymi pakietami  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ . Miejsca A zajmowane są przez duże kationy (np. Ba, Sr, Ca, Bi, Pb), pozycje B obsadzone są przez małe kationy metali przejściowych (Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Mn), natomiast  $m$  oznacza liczbę oktaedrów tlenowych ułożonych warstwa po warstwie wzdłuż osi z pakietu perowskitowego ( $m = 1, 2, 3, 4, 5, 8$ ). Do związków o perowskitopodobnej strukturze warstwowej zaliczamy między innymi tytanian bizmutu ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $m = 3$ ). Jest on ważnym materiałem w technologii wytwarzania ferroelektromagnetyków o perowskitopodobnej strukturze warstwowej. Synteza ferroelektrycznej ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  z ceramiką  $\text{BiFeO}_3$  wykazującą właściwości ferroelektryczne – antyferromagnetyczne pozwoliła otrzymać I rodzinę warstwowych ferroelektromagnetyków o ogólnym wzorze:



gdzie  $m = 4, 5, 6, 8$  (np.  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ,  $m = 4$ ;  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ ,  $m = 5$ ;  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ ,  $m = 6$ ;  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ ,  $m = 8$ ). W pracy [28] określono warunek pojawiania się właściwości magnetycznych w ferroelektryku, co pozwoliło na bazie  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  i  $\text{BiMnO}_3$ , otrzymać II rodzinę warstwowych ferroelektromagnetyków.

Związek  $\text{BiMnO}_3$  jest perowskitowym ferroelektromagnetykiem o ferroelektrycznym punkcie Curie  $T_{\text{CE}} = 117^\circ\text{C}$  [29], antyferroelektrycznym  $T_{\text{CE}} = 500^\circ\text{C}$  i ferromagnetycznym  $T_{\text{CM}} = -165^\circ\text{C}$  [30]. W temperaturze poniżej  $T_{\text{CM}}$   $\text{BiMnO}_3$  wykazuje zarówno właściwości ferroelektryczne, jak i ferromagnetyczne, o ogólnym wzorze:



gdzie  $m = 4, 5, 6, 8$  (np.  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{MnO}_{15}$ ,  $m = 4$ ;  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Mn}_2\text{O}_{18}$ ,  $m = 5$ ;  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Mn}_3\text{O}_{21}$ ,  $m = 6$ ;  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Mn}_5\text{O}_{27}$ ,  $m = 8$ ). Badania bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych struktur zarówno z I, jak i z II rodziny są jeszcze słabo rozwinięte. Między innymi brakuje informacji na temat wartości  $T_{\text{CE}}$  i  $T_{\text{CM}}/T_{\text{N}}$ , strukturalnych przemian fazowych oraz sprzężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego.

Ceramikę  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  można otrzymać na przykład w wyniku reakcji w fazie stałej mieszaniny prostych tlenków [31], lub w wyniku reakcji w fazie stałej mieszaniny złożonych tlenków [32]. Zwolennicy metody pierwszej wykluczają możliwość wytwarzania jednofazowego związku  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  metodą drugą i odwrotnie, autorzy prac preferujących metodę drugą wykluczają możliwość otrzymania struktur warstwowych sposobem pierwszym.

Autorka niniejszej pracy, na przykładzie własnych badań wstępnych oraz na podstawie szczegółowej analizy literaturowej, przedstawia następującą tezę dysertacji:

**Ferroelektromagnetyczną ceramikę o warstwowej perowskitopodobnej strukturze i składzie  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  można otrzymać zarówno w wyniku syntezy w fazie stałej mieszaniny prostych tlenków ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ), jak i w wyniku syntezy w fazie stałej mieszaniny złożonych tlenków ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{BiFeO}_3$ ).**

Celem udokumentowania słuszności postawionej tezy określono ogólne i szczegółowe cele pracy doktorskiej:

- optymalizację warunków syntezy i zagęszczania oraz zbadanie ich wpływu na właściwości próbek ceramicznych;
- wykazanie multiferroikowego ferroelektromagnetycznego charakteru badanej ceramiki;
- określenie wpływu technologii otrzymywania na strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości elektryczne i magnetyczne ceramiki BTF;
- określenie potencjalnych możliwości aplikacyjnych ceramiki BTF.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1. Wprowadzenie

Stan kryształu ferroikowego jako układu termodynamicznego można określić za pomocą pewnej liczby zmiennych niezależnych. Mogą to być temperatura  $T$ , naprężenie mechaniczne  $\sigma$ , natężenie pola elektrycznego  $E$  i natężenie pola magnetyczne  $H$ . Przejście z fazy paraelektrycznej / paramagnetycznej / paraelastycznej do fazy ferroelektrycznej / ferromagnetycznej / ferroelastycznej może zachodzić zarówno w sposób ciągły, lub skokowy.

W pierwszym przypadku energia wewnętrzna, polaryzacja spontaniczna, spontaniczne namagnesowanie, spontaniczna deformacja struktury oraz niektóre inne parametry zmieniają się w sposób nieciągły. Zachodzi przy tym wydzielenie (przy chłodzeniu) lub pochłonięcie (przy nagrzewaniu) utajonego ciepła przemiany. Przemiana taka nazywa się przemianą pierwszego rodzaju. Typowym przykładem takiej przemiany jest przemiana fazowa ferromagnetyk – paramagnetyk w obecności zewnętrznego pola magnetycznego.

W drugim przypadku energia wewnętrzna, polaryzacja spontaniczna, namagnesowanie, deformacja struktury zmieniają się w obszarze przemiany fazowej w sposób ciągły. Natomiast skokowo zmieniają się ich pochodne względem temperatury np. ciepło właściwe. W sposób nieciągły zmieniają się również nowe elementy symetrii.

Temperaturą Curie nazywa się temperaturę, powyżej której ferromagnetyk gwałtownie traci swoje właściwości magnetyczne i staje się paramagnetykiem. Poprzez analogię do ferromagnetyków, w ferroelektrykach oraz w ferroelastykach temperatura zaniku własności ferroelektrycznych i ferroelastycznych też jest nazywana temperaturą Curie [33].

### 2.2. Termodynamiczna teoria ferroików

W teorii termodynamicznej [16 - 20] dla opisu stanu układu stosuje się tzw. potencjał termodynamiczny a w szczególności gęstość energii swobodnej ( $g$ ). Dla kryształu ferroikowego gęstość energii swobodnej jest opisana następującym wzorem:

$$g = U - TS - E_i D_i - H_i B_i - \sigma_{ij} e_{ij}, \quad (3)$$

gdzie:

$U$ - energia wewnętrzna,

$T$  – temperatura,

$S$  – entropia,

$E_i$  – składowe wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego ( $i = 1, 2, 3$ ),

$D_i$  – składowe wektora indukcji elektrycznej,

$B_i$  - składowe wektora indukcji magnetycznej,

$H_i$  - składowe wektora natężenia zewnętrznego pola magnetycznego,

$\sigma_{ij}$  – składowe tensora jednoosiowego naprężenia mechanicznego ( $i, j = 1, 2, 3$ ),

$e_{ij}$  – deformacja.

Równanie (3) po zróżniczkowaniu stronami przedstawia się następująco:

$$dg = dU - TdS - SdT - E_i dD_i - D_i dE_i - H_i dB_i - B_i dH_i - e_{ij} d\sigma_{ij} - \sigma_{ij} de_{ij}. \quad (4)$$

Z I zasady termodynamiki wynika, że

$$dU = dW + dQ, \quad (5)$$

natomiast z II zasady termodynamiki otrzymuje się

$$dQ = TdS. \quad (6)$$

Z (5) i (6) wynika, że

$$dU = dW + TdS, \quad (7)$$

gdzie

$$dW = E_i dD_i + H_i dB_i + \sigma_{ij} de_{ij} \quad (8)$$

Wstawiając wyrażenia (7) i (8) do równana (4) otrzymuje się

$$dg = -SdT - D_i dE_i - B_i dH_i - e_{ij} d\sigma_{ij}, \quad (9)$$

gdzie

$$S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{E,H,\sigma}, \quad (10)$$

$$D_i = -\left(\frac{\partial g}{\partial E_i}\right)_{H,\sigma,T}, \quad (11)$$

$$B_i = -\left(\frac{\partial g}{\partial H_i}\right)_{E,\sigma,T}, \quad (12)$$

$$e_{i,j} = - \left( \frac{\partial g}{\partial \sigma_{i,j}} \right)_{E,H,T}, \quad (13)$$

Po podstawieniu zależności (10) – (13) do równania (9) zmiany gęstości energii wewnętrznej ( $dg$ ) w funkcji oddziaływań zewnętrznych opisuje równanie (14):

$$dg = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{E,H,\sigma} dT + \left( \frac{\partial g}{\partial E_i} \right)_{H,\sigma,T} dE_i + \left( \frac{\partial g}{\partial H_i} \right)_{E,\sigma,T} dH_i + \left( \frac{\partial g}{\partial \sigma_{i,j}} \right)_{E,H,T} d\sigma_{i,j}. \quad (14)$$

W przypadku ferroików poddanych oddziaływaniom  $E_j$ ,  $H_j$  i  $\sigma_{jk}$  indukcja elektryczna  $D_i$ , indukcja magnetyczna  $B_i$  i deformacja  $e_{ij}$  składa się z sumy składowych spontanicznej i indukowanej:

$$D_i = D_{(s)i} + \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + d_{ijk} \sigma_{jk} + \dots, \quad (15)$$

$$B_i = B_{(s)i} + \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + Q_{ijk} \sigma_{jk} + \dots, \quad (16)$$

$$e_{ij} = e_{(s)ij} + s_{ijkl} \sigma_{kl} + d_{kij} E_k + Q_{kij} H_k + \dots, \quad (17)$$

gdzie:

$s_{ijkl}$  – tensor podatności sprężystej,

$\varepsilon_{ij}$  – tensor przenikalności elektrycznej,

$d_{ijk}$  – tensor modułów piezoelektrycznych,

$\mu_{ij}$  – tensor przenikalności magnetycznej,

$Q_{kij}$  – tensor współczynników piezomagnetycznych,

$\alpha_{ij}$  – tensor magnetoelektryczny.

Współczynniki  $\alpha_{ij}^T$ ,  $d_{kij}^T$  i  $Q_{kij}^T$  prostych i odwrotnych efektów magnetoelektrycznego / piezoelektrycznego/ piezomagnetycznego mają tę samą wartość:

$$\alpha_{ij}^T = - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial H_j \partial E_i} \right)_{\sigma,T} = \left( \frac{\partial D_i}{\partial H_j} \right)_{\sigma,T} = \left( \frac{\partial B_j}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T}, \quad (18)$$

$$d_{kij} = - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial E_k} \right)_{T,H} = \left( \frac{\partial e_{ji}}{\partial E_k} \right)_{H,T} = \left( \frac{\partial D_k}{\partial \sigma_{i,j}} \right)_{H,T}, \quad (19)$$

$$Q_{kij}^T = - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial H_k} \right)_{T,E} = \left( \frac{\partial e_{ji}}{\partial H_k} \right)_{E,T} = \left( \frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{i,j}} \right)_{E,T}. \quad (20)$$

Dla ferroikowego kryształu charakteryzującego się parą stanów orientacji ( $S_1, S_2$ ) na podstawie równań (9) i (15) – (17) obliczyć można różnicę energii swobodnych tych stanów:

$$\Delta g = g_2 - g_1 : \quad (21)$$

$$\begin{aligned} -\Delta dg = & \Delta P_{(s)i} E_i + \Delta M_{(s)i} H_i + \Delta e_{(s)ij} \sigma_{ij} + \frac{1}{2} \Delta \epsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \Delta \mu_{ij} H_i H_j + \frac{1}{2} \Delta s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \\ & + \Delta \alpha_{ij} E_i H_j + \Delta d_{ijk} E_i \sigma_{jk} + Q_{ijk} H_i \sigma_{jk} + \frac{1}{6} \Delta \Theta_{ijk} E_i E_j E_k + \dots, \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie:

$$\Delta P_{(s)i} = P_{(s)i}^{(2)} - P_{(s)i}^{(1)} = (D_{(s)i}^{(2)} - \epsilon_0 E_i) - (D_{(s)i}^{(1)} - \epsilon_0 E_i) = \Delta D_{(s)i}, \quad (23)$$

$$\Delta M_{(s)i} = M_{(s)i}^{(2)} - M_{(s)i}^{(1)} = (B_{(s)i}^{(2)} - \mu_i H_i) - (B_{(s)i}^{(1)} - \mu_i H_i) = \Delta B_{(s)i}, \quad (24)$$

$Q_{ijk}$  - trzeciego rzędu tensor przenikalności elektrycznej.

Równanie (22) jest przykładowym równaniem termodynamicznym ferroików.

W oparciu o nie ferroiki można sklasyfikować następująco (Tabela 1):

- **ferroiki I rzędu**, dla których różnica energii swobodnych

$$\Delta g = g_2(s_2) - g_1(s_1) \quad (25)$$

jest wprost proporcjonalna do przyłożonego pola elektrycznego ( $E$ ), magnetycznego ( $H$ ) lub naprężeń mechanicznych ( $\sigma$ );

- **ferroiki II rzędu**, dla których  $\Delta g$  jest wprost proporcjonalna do kwadratu przyłożonego pola elektrycznego, magnetycznego lub naprężeń mechanicznych; zaliczane są do nich również materiały, dla których  $\Delta g$  jest wprost proporcjonalna do iloczynu przyłożonego pola elektrycznego i magnetycznego, pola elektrycznego i naprężeń mechanicznych lub pola magnetycznego i naprężeń mechanicznych; materiały te nazwano *multiferroikami*.
- **ferroiki III rzędu** wśród których znajdują się również materiały multiferroikowe, dla których  $\Delta g \sim E^2 H, E H^2, E^2 \sigma, H^2 \sigma$  lub  $E H \sigma$ .

**Tabela 1.** Termodynamiczna klasyfikacja ferroików

Lp.	Klasyfikacja	Nazwa materiału	Kryterium
1	Ferroiki I rzędu (pierwotne)	1. Ferroelektryki 2. Ferromagnetyki 3. Ferroelastyki	$\Delta g \sim E$ $\Delta g \sim H$ $\Delta g \sim \sigma$
2	Ferroiki II rzędu (m.in. multiferroiki)	4. Ferrobielektryki 5. Ferrobimagnetyki 6. Ferrobielastyki 7. Ferroelektromagnetyki 8. Ferroelektroelastyki 9. Ferromagnetoelastyki	$\Delta g \sim E^2$ $\Delta g \sim H^2$ $\Delta g \sim \sigma^2$ $\Delta g \sim EH$ $\Delta g \sim E\sigma$ $\Delta g \sim H\sigma$
3	Ferroiki III rzędu (m.in. multiferroiki)	np. ferrotrielastyki	$\Delta g \sim E^3, H^3, \sigma^3,$ $E^2H, EH^2, E^2\sigma,$ $H^2\sigma, EH\sigma, \dots$

**2.3. Ferroiki pierwszego rzędu (pierwotne)**

**2.3.1. Ferromagnetyki**

Materiałem na podstawie, którego zostanie przeprowadzona analiza stanu ferromagnetycznego będzie żelazo, ponieważ między innymi ono odpowiada za właściwości magnetyczne większości multiferroików [15].

Żelazo wykazuje właściwości paramagnetyczne w temperaturze powyżej magnetycznego punktu Curie ( $T_{CM}$ ). Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego (H) do paramagnetyka indukowany jest moment magnetyczny. Jest on proporcjonalny do przyłożonego pola H. Dla wszystkich wartości stosowanego pola magnetycznego H otrzymuje się jednoznaczną wartość namagnesowania [16]. Przemiana fazy paramagnetycznej (PM) w fazę ferromagnetyczną (FM) następuje podczas ochładzania kryształu żelaza do temperatury  $T_{CM}$ . W fazie FM kryształ wykazuje różny od zera moment magnetyczny, który nawet w nieobecności zewnętrznego pola H, nazwany został spontaniczną magnetyzacją ( $M_s$ ). Wystąpienie spontanicznego namagnesowania oznacza, że kryształ uzyskał niższą symetrię kierunkową od tej, którą wykazywał



w fazie paramagnetycznej. Warunkiem koniecznym do powstania ferromagnetyzmu jest istnienie nieskompensowanych spinów elektronów, czyli nieskompensowanych spinowych momentów elektronowych (dla  $\alpha\text{Fe}$  jest to powłoka 3d). Ponadto, aby dany materiał mógł być ferromagnetykiem stosunek parametru sieci krystalicznej  $a$  do średniej orbity elektronowej  $r$ , na której znajduje się elektron z nieskompensowanym spinem powinien być większy niż 1,5.

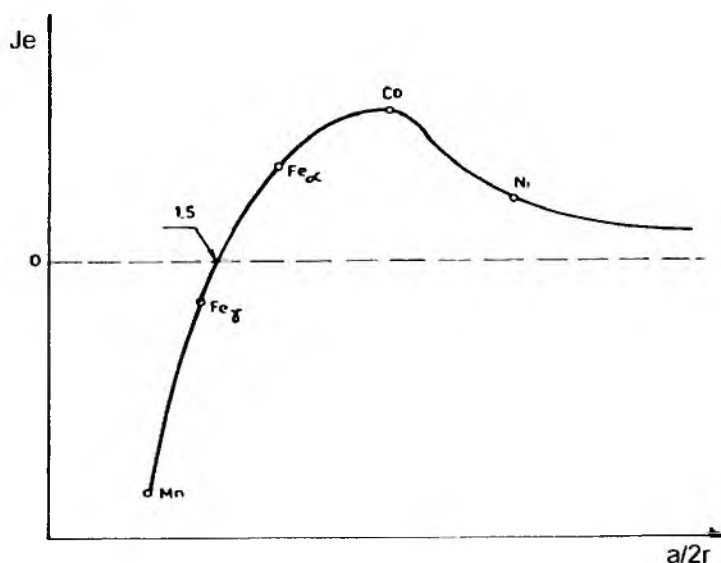
$$\frac{a}{2r} > 1,5, \quad (26)$$

gdzie:

$a$  – stała sieci krystalicznej,

$r$  – promień orbity elektronu z nieskompensowanym spinem (promień niezapełnionej powłoki elektronowej).

Zależność (26) związana jest z oddziaływaniami sąsiednich elektronów wewnętrznych powłok niezapełnionych, które wpływają na strukturę krystaliczną. To oddziaływanie wymiany prowadzi do równoległego ustalenia się spinów i momentów magnetycznych elektronów, powodując jednocześnie zmniejszenie energii układu. Zatem energia układu zależy od energii wymiany, którą reprezentuje tzw. całka wymiany  $J_e$ . Gdy całka wymiany  $J_e$  jest dodatnia ( $J_e > 0$ ) to zachodzi równoległe ustawienie spinów oddziaływujących ze sobą elektronów i prowadzi to do spontanicznego namagnesowania charakterystycznego dla ferromagnetyków, (dla  $\alpha\text{Fe}$   $J_e = 16,3 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) (Rys. 2.)



Rys. 2. Całka wymiany dla funkcji  $a/2r$  [34]

Całka wymiany jest funkcją stosunku stałej sieci krystalicznej  $a$  do średnicy niezapełnionej powłoki atomu  $r$ . Gdy całka wymiany jest ujemna ( $J_e < 0$ ) to spiny elektronów ustawiają się antyrównolegle, co jest równoznaczne z wystąpieniem właściwości antyferromagnetycznych.

Spontaniczne namagnesowanie ferromagnetyków zachodzi w makroskopowych obszarach, zwanych domenami. Domeną, zatem nazywa się obszar kryształu, w którym występuje lokalne nasycenie namagnesowania. Momenty magnetyczne poszczególnych domen są skierowane różnie, w skutek, czego przy braku zewnętrznego pola magnetycznego wypadkowy moment magnetyczny ferromagnetyka jest równy zero [34].

Domeny rozdzielone są od siebie ścianami międzydomenowymi tzw. ścianami Blocha. Zachodzi w nich stopniowe przejście spontanicznego namagnesowania od jednego kierunku do drugiego. Wystarczająco silne pole magnetyczne może wymusić jednakową orientację  $M_s$  we wszystkich domenach. Przejście od jednego stanu do drugiego ma charakter histerezy (Rys.3). Kryształ jest namagnesowany spontanicznie, dlatego też po wyłączeniu pola ( $H = 0$ ) namagnesowanie nie zanika do zera. Zachowana zostanie magnetyzacja pozostała  $M_R$  (szcztatkowa, remanentna). Aby usunąć stan namagnesowania ( $M_R = 0$ ) należy przyłożyć do kryształu dostatecznie silne pole magnetyczne o kierunku przeciwnym do tego, które wywołało powstanie  $M_R \neq 0$ . Podstawą działania ferromagnetycznych elementów pamięci informacji w systemie dwójkowym jest możliwość przełączania zewnętrznym polem  $M_R^{(+)} - M_R^{(-)}$ .

Stan spontanicznego namagnesowania wykazuje żelazo nie tylko w formie krystalicznego pierwiastka, lecz również wtedy, gdy jest składnikiem cząsteczek tworzących kryształ (np.  $\text{FeO}_4$ ) [18, 19].

Zastosowania ferromagnetyków wniosły ważny wkład w rozwój cywilizacyjny trzech obszarów:

1. Generacja i dystrybucja energii elektrycznej,
2. Telekomunikacja,
3. Zapamiętywanie i przetwarzanie danych (informatyka i komputeryzacja).

W zastosowaniach tych ferromagnetyki występują najczęściej w postaci stopów, (np. Fe-Si), ferrytów np.  $\text{MOFe}_2\text{O}_3$  gdzie  $M$  to metale Ni, Mn, Zn, Fe, ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i kompozytów (np. żywica epoksydowa Terfenol D czyli  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{F}_{1.9}$ ) [35-45].

### 2.3.2. Ferroelektryki

Każdy kryształ można przypisać do jednej z 32 klas krystalograficznych zgodnie z jego elementami symetrii [46]. Analiza 32 klas symetrii wykazuje, że 11 z nich (o skróconych symbolach międzynarodowych:  $1$ ,  $4/m$ ,  $4/mm$ ,  $6/m$ ,  $6/mm$ ,  $2/m$ ,  $mmm$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m$ ,  $m\bar{3}$ ,  $m\bar{3}m$ ) są to kryształy centrosymetryczne, charakteryzujące się obecnością środka symetrii. Ze względu na właściwości elektryczne określa się je jako apolarne lub niepolarne. W takim kryształcie obserwuje się niewielkie przemieszczenie ładunków w sieci krystalicznej, po przyłożeniu jednorodnego naprężenia mechanicznego. Poszczególne przemieszczenia zostają jednak skompensowane ze względu na obecność środka symetrii.

Jeżeli do centrosymetrycznego kryształu przyłoży się pole elektryczne, to wywoła ono deformację kryształu. Nie zmienia się ona po zmianie znaku przyłożonego pola [47]. Deformacja ta jest proporcjonalna do kwadratu przyłożonego pola. Nazywa się ją efektem kwadratowym lub elektrostrykcją. Efekt ten może wystąpić w dielektrykach krystalicznych, amorficznych, stałych i ciekłych.

Elektryczne właściwości kryształów są silnie związane z ich symetrią. Istotną rolę odgrywa rozkład ładunków elektrycznych w sieci krystalicznej. Można spotkać różne rodzaje tego rozkładu w zależności od symetrii kryształu. W przypadku kryształów centrosymetrycznych rozkład ładunków dodatnich i ujemnych jest również centrosymetryczny. Środki symetrii ładunków każdego znaku pokrywają się. W wymiarze jednej komórki elementarnej taka zgodność oznacza, że środki symetrii ładunków pokrywają się równocześnie ze środkami symetrii. Z tego też względu kryształy wykazujące centrosymetryczny rozkład ładunków nazywa się niepolarnymi.

Pozostałe 21 klas krystalograficznych, tworzą klasy niecentrosymetrycznych kryształów, które nie mają środka symetrii. Ze względu na brak środka symetrii kryształy wszystkich niecentrosymetrycznych klas, z wyjątkiem klasy 432, wykazują efekt piezoelektryczny. Kryształy klasy 432 tzw. trioktaedru pentagonalnego, należące do układu regularnego, nie mają środka symetrii. Charakteryzują się jednak takimi elementami symetrii, które wykluczają możliwość powstawania **efektu piezoelektrycznego**. Kryształy wykazujące efekt piezoelektryczny należą do 20 niecentrosymetrycznych klas symetrii. Polega on na tym, że po przyłożeniu naprężenia mechanicznego w kryształcie powstaje lub zmienia się stan polarny. Efekt piezoelektryczny jest efektem liniowym. Może być on zarówno prosty jak i odwrotny [48].

$$P_i = d_{ij} \sigma_{ij}, \quad (27)$$

$$\eta_j = d_{ij} E_i, \quad (28)$$

gdzie:

$P_i$  - polaryzacja,

$d_{ij}$  - trzeciego rzędu tensor modułów piezoelektrycznych,

$\sigma_{ij}$  - tensor naprężeń mechanicznych,

$\eta_j$  - tensor odkształceń,

$E_i$  - natężenie pola elektrycznego.

Liczba modułów piezoelektrycznych, niezbędnych do określenia właściwości piezoelektrycznych kryształu, jest zależna od klasy symetrii. Zagadnienie to może być rozwiązane za pomocą zasady Voigta [49].

Wśród 20 piezoelektrycznych klas kryształów tylko 10 (1, 2, *m*, 2*mm*, 4, 4*mm*, 3, 3*m*, 6, 6*mm*) ma osie polarne, tj. takie:

- a) że w ich dodatnim i ujemnym kierunku kryształ wykazuje różne właściwości,
- b) które nie mogą mieć krystalograficznie równoważnych osi.

Kryształy tych 10 klas polarnych są spolaryzowane spontanicznie, a wartość ich polaryzacji spontanicznej ( $P_s$ ) zależy od temperatury kryształu zgodnie z równaniem:

$$\Delta P_s = \gamma_p^\sigma \Delta T, \quad (29)$$

gdzie:

$\Delta P_s$  – zmiana wektora polaryzacji spontanicznej,

$\Delta T$  – zmiana temperatury,

$\gamma_p^\sigma$  - współczynnik piroelektryczny (wektor polarny).

Efekt ten nosi nazwę **efektu piroelektrycznego**, kryształy zaś wykazujące tę właściwość nazywane są **piroelektrykami** [50].

Do rodziny kryształów polarnych (piroelektrycznych) zaliczamy również **ferroelektryki**. Są to materiały charakteryzujące się m.in.: dużymi wartościami polaryzacji spontanicznej oraz przenikalności elektrycznej, strukturą domenową, właściwościami nieliniowymi i elektrooptycznymi. Warunkiem koniecznym występowania efektu ferroelektrycznego jest przynależność kryształu do jednej z 10 polarnych klas symetrii. Według autorów prac [11, 48] za ferroelektryczny jest uważany kryształ piroelektryczny, w którym zaobserwowano efekt przepolaryzowania

w zewnętrznym polu elektrycznym. Do określenia stanu ferroelektrycznego nie wystarczy tylko kryterium krystalograficzne, ponieważ wszystkie ferroelektryki są piroelektrykami, natomiast nie wszystkie piroelektryki są ferroelektrykami. Istotnym warunkiem, jest odwracalność polaryzacji spontanicznej w zewnętrznym polu i związana z tym histereza dielektryczna. Niemniej ważnym kryterium jest obecność struktury domenowej.

Ferroelektryki zaliczamy do podgrupy polarnych kryształów, czyli piroelektryków. Słabo zdeformowana, niepolarna struktura występująca powyżej temperatury Curie ( $T_c$ ) może być przedstawiona jako struktura ferroelektryczna. Autorzy pracy [51] wykazali, że każda ferroelektryczna struktura ze względu na temperaturę nie odnosi się do najbliższej fazy kryształu, lecz do jego fazy nieferroelektrycznej. Każda z faz ferroelektrycznych przedstawia nieco zniekształconą strukturę fazy nieferroelektrycznej. Reasumując kierunki spontanicznej polaryzacji określa nie symetria danej lub sąsiedniej fazy ferroelektrycznej, lecz symetria wyjściowej prototypowej fazy nieferroelektrycznej, spontanicznie zdeformowanej w czasie przemiany fazowej.

Na symetrię kryształu wpływają warunki zewnętrzne. Symetria klas niepolarnych jest wyższa niż symetria klas polarnych. Znając tylko klasę krystalograficzną, nie można stwierdzić, który z piroelektryków można przepolaryzować, a więc który z nich jest ferroelektrykiem. Jeśli piroelektryk po zmianie temperatury, pola elektrycznego lub naprężenia mechanicznego może przejść z klasy polarnej do klasy o wyższej symetrii, wówczas w fazie polarnej jest on ferroelektrykiem [52].

Struktura krystaliczna oraz właściwości dynamiczne sieci krystalicznej decydują o właściwościach ferroelektryka w stanie równowagi [53]. Stan ferroelektryczny w kryształach pojawia się w wyniku przemiany fazowej i wiąże się najczęściej z fazą niskotemperaturową ( $T < T_c$ ). Poniżej temperatury Curie energia oddziaływania dipoli przewyższa wartość energii sprężystej koniecznej do wytworzenia momentów elektrycznych i kryształ polaryzuje się spontanicznie. W przypadku kryształów ze strukturą domenową w stanie równowagi stwierdzono wiele prawidłowości we wzajemnej relacji: stan ferroelektryczny – struktura kryształu. Dotyczy to głównie określenia klas symetrii kryształów, w których może wystąpić stan ferroelektryczny, ścisłego związku symetrii fazy niskotemperaturowej z symetrią fazy wysokotemperaturowej oraz zależności wielu właściwości ferroelektryków od ich klasy symetrii w fazie wysokotemperaturowej, a szczególnie związku między strukturą

domenową, kierunkiem pojawienia się w kryształach polaryzacji spontanicznej oraz symetrii fazy nisko – i wysokotemperaturowej.

Materiały ferroelektryczne tworzą ogromną rodzinę monokryształów o różnych typach struktury oraz dużą grupę tworzyw ceramicznych [3]. Szczegółowych informacji o zastosowaniu ferroelektrycznych materiałów ceramicznych można znaleźć w wielu monografiach i artykułach [3, 4, 55-57].

### 2.3.3. Ferroelastyki

W nieobecności zewnętrznego naprężenia mechanicznego kryształ ferroelastyczny posiada dwa lub więcej stabilnych stanów orientacji, w których nie jest naprężony. W ferroelastyku w wyniku przyłożenia zewnętrznego naprężenia mechanicznego w określonym kierunku możliwe jest odwracalne przejście od jednego do drugiego stanu. Dwa dowolne orientacyjne stany w kryształach ferroelastycznych są identyczne pod względem strukturalnym. Różnią się one jedynie tensorem mechanicznej deformacji w nieobecności zewnętrznego naprężenia.

Ferroelastyki, po przyłożeniu zewnętrznego naprężenia mechanicznego, wykazują spontaniczną deformację (kierunkowe odkształcenie) sieci krystalicznej. Towarzyszy jej obecność struktury domenowej. W konsekwencji obserwuje się w ich przypadku histerezę, kiedy to objętościowa całkowita deformacja spontaniczna ( $\eta_s$ ) zmienia się w funkcji przyłożonego kierunkowego naprężenia mechanicznego ( $\sigma$ ).

Wyróżnić można dwa stany ferroelastyczności: właściwą oraz niewłaściwą.

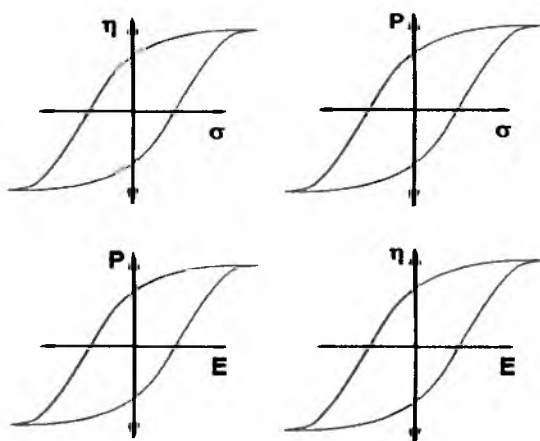
**Ferroelastyczność właściwa**, jest to właściwość ciał stałych, niezależna od innych właściwości np. ferromagnetyzmu, ferroelektryczności. Taką ferroelastyczność obserwuje się w metalach i stopach niezdefektowanych, pozbawionych również wszelkich atomów domieszkowych (np. wodoru) [58]. W celu wyjaśnienia pojęcia ferroelastyczności właściwej posłużyć się można przykładem sześcianu, który uległ deformacji w nieobecności zewnętrznych naprężeń mechanicznych i przekształcił się w regularny prostopadłościan. W przypadku trójwymiarowym po spontanicznej deformacji jedna krawędź prostopadłościanu jest nieco dłuższa od krawędzi wyjściowego sześcianu. Dwie pozostałe krawędzie są nieco krótsze od krawędzi sześcianu. Spontaniczna deformacja sześcianu w prostopadłościan może z równym prawdopodobieństwem wystąpić w trzech różnych kierunkach, które są wzajemnie do siebie prostopadłe. Zatem, dłuższa krawędź prostopadłościanu może przyjąć jeden

z trzech do siebie prostopadłych kierunków (trzy stany deformacji bez naprężeń wewnętrznych). W ferroelastyku właściwym zależność deformacji od naprężenia ma charakter histerezy.

**Ferroelastyczności niewłaściwej** towarzyszą ferromagnetyzm bądź ferroelektryczność, odpowiednio z nią sprzężone. Materiały, w których ferroelastyczność występuje w powiązaniu z ferromagnetyzmem nazywane są ferromagnetoelastykami lub ferroelastomagnetykami (FM+FES). W przypadku materiałów, w których ferroelastyczność występuje łącznie z ferroelektrycznością rozróżnić należy ferroelektroelastyki lub ferroelastoelektryki (FE + FES).

Ferroelastyki właściwe nie wykazują stanu spontanicznego spolaryzowania a więc nie są kryształami polarnymi. W przypadku ferroelastyków niewłaściwych, np. ferroelastoelektryków może wystąpić sprzężenie pomiędzy właściwościami ferroelektrycznymi i ferroelastycznymi. Sprzężenie takie może objawiać się poprzez równoczesne (w tej samej temperaturze  $T_{CE}$ ) wystąpienie przemian niskotemperaturowych ( $T < T_{CE}$ ) fazy ferroelektrycznej (FE) i ferroelastycznej (FES) w wysokotemperaturowe ( $T > T_{CE}$ ) fazy paraelektryczną (PE) i paraelastyczną (PES). W przypadku silnego sprzężenia faz FE i FES polaryzacja spontaniczna ( $P_s$ ) może być modyfikowana zarówno za pomocą pola elektrycznego ( $E$ ) i odpowiednio ukierunkowanego zewnętrznego naprężenia mechanicznego ( $\sigma$ ). Deformacja ( $\eta_s$ ) może być zmieniona dwojako: poprzez odpowiednio ukierunkowane zewnętrzne naprężenie mechaniczne ( $\sigma$ ) jak również zewnętrznym polem elektrycznym ( $E$ ). W takich ferroelastoelektrykach obserwuje się następujące cykle histerezy (Rys.3):

- (1)  $\eta - \sigma$ , (2)  $\eta - E$ , (3)  $P - \sigma$ , (4)  $P - E$ .



Rys. 3. Cykle histerezy w biferroikach.  $\eta$  - deformacja;  $\sigma$  - naprężenie mechaniczne;  $P$  - polaryzacja;  $E$  - natężenie pola elektrycznego [59]

Pierwsze badania dotyczące struktury domenowej w ferroelastoelektryku przeprowadzone zostały na przykładzie  $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$  [60]. W trakcie tworzenia ferroelastoelektryka formuje się ferroelektryczna i/lub ferroelastyczna struktura domenowa. W przypadku braku sprzężenia FE-FES polidomenowy kryształ ferroelektryczny można przeprowadzić w stan monodomenowy przez poddanie go działaniu zewnętrznego naprężenia mechanicznego ( $\sigma$ ), natomiast kryształ ferroelektryczny za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego ( $E$ ). Jeżeli w ferroelastoelektryku występuje silne sprzężenie FE-FES, proces monodomenizacji staje się bardziej efektywny, ponieważ można równocześnie oddziaływać na kryształ polem elektrycznym ( $E$ ) jak i naprężeniem mechanicznym ( $\sigma$ ) [61].

Właściwościami integrującymi rodzinę ferroików są:

- powstawanie stanu ferroikowego w punkcie przemiany fazowej w wyniku małej deformacji prototypowej struktury krystalicznej;
- powstawanie struktury domenowej (konsekwencja spontanicznej zmiany symetrii kryształu);
- wysoka wartość niektórych funkcji odpowiedzi materiału w otoczeniu ferroikowego punktu przemiany fazowej;
- odpowiadający ich specyficznym właściwościom parametr uporządkowania:
  - polaryzacja - dla ferroelektryków;
  - namagnesowanie - dla ferromagnetyków;
  - spontaniczna deformacja sieci (samodeformacja) - dla ferroelastyków;
- histerezyne zachowanie się parametrów uporządkowania pod wpływem oddziaływań zewnętrznych:
  - polaryzacji  $P_i$  - pod wpływem pola elektrycznego ( $E$ );
  - magnetyzacji  $M_i$  - pod wpływem pola magnetycznego ( $H$ );
  - deformacji  $\eta_{ij}$  - pod wpływem naprężenia mechanicznego ( $\sigma$ ).



## 2.4. Multiferroiki

### 2.4.1. Ogólna charakterystyka

Materiały wykazujące w tej samej fazie równocześnie, co najmniej dwa stany ferroikowe zostały zaklasyfikowane przez H. Schmida w 1994 roku do tzw. **multiferroików** [21]. Często w literaturze używane są równoznaczne pojęcia takie jak:

- materiały inteligentne nowej generacji;
- materiały o podwyższonej inteligencji;
- materiały reagujące na różnorodne oddziaływania zewnętrzne (magnetyczne, elektryczne, mechaniczne);
- materiały o możliwym wzajemnym oddziaływaniu podukładów magnetycznego, elektrycznego, sprężystego);
- wielofunkcjonalne materiały inteligentne;
- aktywne struktury inteligentne.

W tego typu materiałach parametr uporządkowania układu magnetycznego ( $M_s$ ), układu elektrycznego ( $P_s$ ) i układu sprężystego ( $\eta_s$ ) może być zmieniany zarówno przez zewnętrzne pole magnetyczne ( $H$ ), pole elektryczne ( $E$ ), jak i przez naprężenie mechaniczne ( $\sigma$ ). W niektórych multiferroikach występują tylko dwa uporządkowane podukłady i materiały tego typu nazywane są biferroikami, do których należą:

- ferroelektromagnetyki (FM + FE);
- ferroelektroelastyki lub elastoferroelektryki (FE + FES);
- ferromagnetoelastyki lub elastoferromagnetyki (FM + FES).

W ferroelektrykach lub ferroelastykach możliwe jest wytworzenie stanu magnetycznego poprzez wprowadzenie kationów metali przejściowych o niezapełnionej podpowłoce  $3d$ , np. żelaza, manganu, kobaltu, niklu, tytanu, itp. Stan taki można wytworzyć np. w związkach o strukturze typu perowskitu, z których większość wykazuje stan ferroelektryczny.

Materiały o właściwościach multiferroikowych podzielić można na trzy grupy [62]:

- multiferroiki jednofazowe (związki lub roztwory stałe);
- kompozyty

- ceramiczne (ferroelektryk + ferryt);
  - polimerowo – ceramiczne (np. żywica epoksydowa + proszek ferroelektryczny + proszek ferromagnetyczny);
  - laminarne (warstwa ferroelektryczna zespolona z warstwą ferromagnetyczną);
- hybrydowe układy magnetostrykcyjno-piezoelektryczne.

Multiferroiki występują w formie monokryształów, tworzyw ceramicznych, cienkich i grubych warstw, kompozytów a także sklejanych elementów elektrostrykcyjnych i magnetostrykcyjnych [63].

Najlepsze właściwości magnetoelektryczne posiadają multiferroiki jednofazowe o silnym sprzężeniu podukładów magnetycznego, elektrycznego i sprężystego. Występują one przede wszystkim w formie monokryształów i układów cienkowarstwowych. Produkcja takich układów w skali przemysłowej jest skomplikowana. Bardziej perspektywistyczne są, zatem multiferroiki kompozytowe, których wytwarzanie należy do procesów prostych i ekonomicznych [64, 65].

W multiferroikach jednofazowych o silnym wzajemnym oddziaływaniu podukładów magnetycznego i elektrycznego obserwuje się [65]:

- w ferroelektrycznym punkcie Curie ( $T_{CE}$ ) obok anomalii właściwości dielektrycznych mogą wystąpić anomalie właściwości magnetycznych, a w magnetycznym punkcie Curie ( $T_{CM}$ ) obok anomalii właściwości magnetycznych anomalie właściwości dielektrycznych;
- po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego (magnetycznego) następuje polaryzacja;
- za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego można sterować nie tylko właściwościami elektrycznymi lecz również magnetycznymi i vice versa;
- obok zjawisk typowych dla ferroelektryków istnieje możliwość wystąpienia zjawisk typowych dla magnetyków:
  - efekt magnetosprężysty;
  - efekt magnetokaloryczny;
  - efekt termomagnetyczny;
  - efekt mechanomagnetyczny;
  - efekt galwanosprężysty;

- efekt galwanomagnetyczny;
- efekt Barkhausena i inne.
- przy przejściu fazy ferroelektrycznej lub fazy ferromagnetycznej w fazę ferroelektromagnetyczną przenikalność elektryczna (magnetyczna) wzrasta skokowo;
- jeżeli temperatura magnetycznego uporządkowania ( $T_{CM}$ ) jest niższa od temperatury elektrycznego uporządkowania ( $T_{CE}$ ) to w przedziale  $T_{CM} < T < T_{CE}$  w wyniku sprzężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego pojawia się słaby ferromagnetyzm;
- w przypadku  $T_{CM} > T_{CE}$  w obszarze temperatur  $T_{CE} < T < T_{CM}$  występuje słaby ferroelektryzm;
- obok efektu piroelektrycznego może wystąpić efekt piromagnetyczny;
- obok efektu piezoelektrycznego i elektrostrykcji można zaobserwować magnetostrykcję;
- możliwość wystąpienia efektu magnetycznie modulowanej piezoelektryczności;
- pojawienie się silnego efektu magnetoelektrycznego.

Wzajemne oddziaływanie podukładów magnetycznego i elektrycznego w multiferroikowych kompozytach jest wynikiem sprzężenia elektrostrykcji z magnetostrykcją (zmiana elektrycznej polaryzacji deformuje kryształ, co w następstwie magnetostrykcji zmienia namagnesowanie).

Według E.T. Keve i S.C. Abrahamsa [66] stan multiferroika opisują trzy litery i grupa punktowa danej fazy.

**Pierwsza litera** określa stan elektryczny:

- F - rzeczywiste i potencjalne (wirtualne) ferroelektryki, w których  $P_s$  można odwrócić lub przeorientować eksperymentalnie lub koncepcyjnie (tzn. łącznie z piroelektrykami);
- A - antyferroelektryki, w których strukturze występują uporządkowane lokalne dipole elektryczne z zerową całkowitą polaryzacją (w tym dipole antypolarne);
- $\pi$  - piezoelektryki, włączając wszystkie materiały piezoelektryczne, oprócz tych, które odnoszą się do F i A;

P - paraelektryki, które charakteryzują się zerową polaryzacją całkowitą i nie zawierają w swej strukturze żadnych uporządkowanych lokalnych dipoli.

**Druga litera** określa stan sprężysty:

- F – ferroelastyki, charakteryzujące się spontaniczną deformacją sieci, która może być reorientowana eksperymentalnie lub koncepcyjnie;
- A – antyferroelastyki, charakteryzujące się obecnością pojedynczego stabilnego stanu mechanicznego, w którym komórka elementarna zawiera jednakową liczbę przeciwnych lokalnych deformacji spontanicznych z zerowym rezultatem;
- P – paraelastyki, obejmujące wszystkie pozostałe kryształy z pojedynczym stabilnym stanem mechanicznym i zerową deformacją sieci.

**Trzecia litera** określa stan magnetyczny:

- F – ferromagnetyki, charakteryzujące się niezerowym wypadkowym momentem magnetycznym (w tym ferrimagnetyki, słabe ferromagnetyki, itp.);
- A – antyferromagnetyki;
- P – materiały niewykazujące uporządkowania magnetycznego (w tym paramagnetyki i diamagnetyki).

Dolny indeks „c” przy dwóch lub trzech literach informuje o pełnym sprzężeniu faz.

**Tabela 2. Zestawienie przemian fazowych w wybranych multiferroikach [66]**

Lp.	Związek	Przemiany fazowe
1.	BaTiO <sub>3</sub>	PPP ( <i>m3m</i> ) – F <sub>c</sub> F <sub>c</sub> P ( <i>4mm</i> ) – F <sub>c</sub> F <sub>c</sub> P ( <i>mm2</i> ) – F <sub>c</sub> F <sub>c</sub> P ( <i>3m</i> )
2.	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	πPP ( <i>4-2m</i> ) – F <sub>c</sub> F <sub>c</sub> P ( <i>mm2</i> )
3.	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	πPP ( <i>4-2m</i> ) – F <sub>c</sub> F <sub>c</sub> P ( <i>mm2</i> )
4.	K <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> )O <sub>15</sub>	PPP ( <i>4/mmm</i> ) – F <sub>c</sub> F <sub>c</sub> P ( <i>mm2</i> )
5.	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PPP ( <i>4/mmm</i> ) – PF <sub>c</sub> F <sub>c</sub> ( <i>m</i> )

W tabeli 2 zestawiono przykłady poprawnego zapisu przemiany fazowej dla wybranych związków [67-69].

## 2.4.2. Ferroelektromagnetyki

**Efekt magnetoelektryczny** (ME) obserwujemy wówczas, gdy występuje sprzężenie układu elektrycznego z magnetycznym. Takie sprzężenie występuje w ferroelektromagnetykach. Materiał magnetoelektryczny może być namagnesowany polem elektrycznym, natomiast po umieszczeniu go w polu magnetycznym odpowiedzią może być polaryzacja elektryczna.

Odkrycie efektu ME datuje się na 1894 rok, kiedy to Piotr Curie stwierdził, że stan taki jest możliwy dla asymetrycznego ciała częściowo spolaryzowanego kierunkowo pod wpływem pola magnetycznego. W późniejszych latach wykazano, że ME może występować również w magnetycznie uporządkowanych kryształach.

Termodynamiczny potencjał  $\phi^{ME}$  magnetoelektryków jest funkcją polaryzacji  $P$ , namagnesowania  $M$ , natężenia pola elektrycznego  $E$  i natężenia pola magnetycznego  $H$  [70]:

$$\phi^{ME} = \phi_0 + \alpha P^2 + (\beta/2)P^4 - PE + \alpha' M^2 + (\beta/2)M^4 - MH + \gamma P^2 M^2. \quad (30)$$

Z równania (30) wynikają dwa równania opisujące zależność magnetycznej ( $B$ ) i elektrycznej ( $D$ ) indukcji od natężenia pola elektrycznego ( $E$ ) i magnetycznego ( $H$ ) [71]:

$$D = \epsilon E + \alpha H, \quad (31)$$

$$B = \mu H + \alpha' E, \quad (32)$$

gdzie:

$\epsilon$  - przenikalność elektryczna,

$\mu$  - przenikalność magnetyczna,

$\alpha, \alpha'$  - przenikalność magnetoelektryczna.

Warunkiem koniecznym występowania efektu ME jest współistnienie dipoli elektrycznych i magnetycznych. Efekt magnetoelektryczny charakteryzuje się zmianą elektrycznej polaryzacji ( $P$ ) w odpowiedzi na zmianę pola magnetycznego ( $H$ ), oraz zmiany indukcji magnetycznej ( $B$ ) w zewnętrznym polu elektrycznym ( $E$ ).

$$P = \chi^E E + \chi^{EM} H, \quad (33)$$

$$B = \chi^M H + \chi^{ME} E, \quad (34)$$

gdzie:

$\chi^E$  - tensor podatności elektrycznej,

$\chi^M$  – tensor podatności magnetycznej,

$\chi_{ij}^{EM} = \chi_{ji}^{ME}$  - tensor mieszanej podatności magnetoelektrycznej (ME).

Tensor podatności magnetoelektrycznej definiuje się następująco:

$$\chi_{ij}^{EM} = \chi_{ji}^{ME} = \frac{-\partial^2 \phi}{\partial E_i \partial H_j}, \quad (35)$$

gdzie:

$\phi$  – potencjał termodynamiczny.

W pobliżu  $T_{C(ME)}$

$$\chi^{EM} = \frac{\partial P}{\partial H} = \chi^{ME} = \frac{-\partial B}{\partial E} \approx (T - T_c)^{-\frac{1}{2}}, \quad (36)$$

gdzie:

$$\chi^{EM} = \frac{\partial P}{\partial H}, \quad (37)$$

$$\chi^{ME} = \frac{\partial B}{\partial E}. \quad (38)$$

W otoczeniu punktu Curie efekt magnetoelektryczny opisuje się następującym równaniem:

$$\chi^{EM} = \chi^{ME} \approx (T - T_C)^{-1/2}, \quad (39)$$

gdzie:

$$T_{CE} = T_{CM} = T_C. \quad (40)$$

W ferroelektromagnetykach, podobnie jak w ferromagnetykach oraz ferroelektrykach, obserwuje się w otoczeniu punktu Curie maksimum  $\chi^{ME}(T)$ . Zmiana  $\chi^{ME}(T)$  ma charakter skokowy

$$\chi_{EM}^M > \chi_{FM}^M \text{ lub } \chi_{EM}^E > \chi_{FE}^F. \quad (41)$$

Potencjał termodynamiczny ferroelektromagnetyków  $\phi_{ME}$  rozpatruje się jako sumę [25]:

$$\phi_{ME} \approx \phi_{ES} + \phi_{MES} + \phi_{EES}, \quad (42)$$

gdzie:

$\phi_{ES}$  – energia sprężysta:

$$\phi_{ES} \approx c_{ijkl} u_{ij} u_{kl}, \quad (43)$$

$\phi_{MES}$  – energia magnetosprężysta:

$$\phi_{MES} \approx A_{ijkl}' u_{ij} M_k M_l, \quad (44)$$

$\phi_{EES}$  - energia elektrosprężysta:

$$\phi_{EES} \approx A_{ijkl}'' u_{ij} P_k P_l. \quad (45)$$

gdzie:

$u_{ij}$  - składowych tensora deformacji,

$A_{ijkl}'' u_{ij} P_k P_l$  - składowa polaryzacji,

$A_{ijkl}' u_{ij} M_k M_l$  - składowa namagnesowania.

Sprężenie podukładów FE i FM w kompozytach ferroelektromagnetycznych jest wynikiem elektrostrykcji i magnetostrykcji. Zmiana  $P$  deformuje kryształ, a w wyniku magnetostrykcji zmienia się namagnesowanie  $M$ , natomiast zmiana  $H$  deformuje kryształ, a w wyniku efektu piezoelektrycznego zmienia się polaryzacja  $P$ . Jeżeli  $T_{CM}$  jest mniejsza od  $T_{CE}$  to w zakresie  $T_{CE} > T > T_{CM}$  w wyniku sprężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego pojawia się słabe namagnesowanie, natomiast jeżeli  $T_{CM} > T_{CE}$  to w zakresie  $T_{CM} > T > T_{CE}$  pojawia się słabe spolaryzowanie [16]. W wyniku przejścia PM-AFM w centrosymetrycznym kryształe pojawić się może stan FE [17]. Jeżeli w temperaturze mniejszej niż  $T_{CE}$  na FE przyłożone zostaje odpowiednio silne pole  $H > H_1$  to wystąpi przejście FE – PE [18, 19].

Po odkryciu efektu magnetoelektrycznego w związku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  w 1950 roku dużą uwagę zwrócono na związki o właściwościach FEM, a w ostatnich latach na kompozyty ferroelektromagnetyczne. Efekt ME obserwowany w większości jednofazowych FEM jest za słaby do zastosowań aplikacyjnych.

Jednofazowe ferroelektromagnetyki wykazujące efekt magnetoelektryczny posiadają uporządkowaną strukturę i wymagają obecności stanu ferroelektrycznego i ferromagnetycznego. Tego typu materiały powinny wykazywać dwa przejścia fazowe:

$$FE / FIE / AFE \xrightarrow{T_{CE}} PE, \quad (46)$$

$$FM / FIM / AFM \xrightarrow{T_{CM} / T_N} PM. \quad (47)$$

W jednofazowych FEM efekt ME powstaje w wyniku wzajemnych oddziaływań pomiędzy uporządkowanymi magnetycznie i elektrycznie dipolami [20].

Warunkiem występowania stanu ferroelektrycznego i magnetycznego w kompozytach FEM jest:

- obecność odpowiedniej struktury zbudowanej z bloków ferroelektrycznych o jonowym przewodnictwie;
- spełnienie warunku symetrii;
- brak reakcji chemicznej między fazą elektryczną i magnetyczną,
- silne sprzężenie mechaniczne obydwu faz (bez obcych faz, porów itp.);
- wysoka rezystywność fazy magnetycznej (stabilność i trwałość stanu spolaryzowania);
- geometryczne dopasowanie elementów obydwu faz (np. ziarna);
- termodynamiczna równowaga obydwu faz;
- wysokie wartości odpowiednich parametrów mechanicznych, elektrycznych i magnetycznych obu faz;
- wysokie wartości współczynnika sprzężenia magnetoelektrycznego;
- odpowiednio dobrana wartość stałego pola magnetycznego  $H_0$ .

Możliwa jest synteza ferroelektromagnetyka poprzez zastąpienie diamagnetycznych jonów przez jony paramagnetyczne w pozycjach  $B$  ferroelektryka o perowskitowej strukturze  $ABO_3$ . W 1958 roku G.A. Smolenskii i V.A. Il'f [72] zsyntezowali perowskitową ceramikę  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PFN) wykazującą właściwości FE-AFM. Wynik ten potwierdzili autorzy pracy [73] otrzymując monokryształ PFN wykazujący słaby ferromagnetyzm (W-FM) i właściwości ferroelektryczne w temperaturze  $T = -264^\circ\text{C}$ .

Multiferroiki ferroelektromagnetyczne są rzadkimi materiałami, które posiadają dwa stany FE i FM w tej samej fazie. N.A. Hill i A. Filipetti [74] wykazali, że aby powstał stan magnetycznego uporządkowania należy wprowadzić atomy metali przejściowych z częściowo niezapełnionymi  $d$  – elektronowymi powłokami (np. żelaza, manganu, kobaltu, niklu, tytanu, itp). Stan taki można wytworzyć np. w związkach o strukturze typu perowskitu, z których większość wykazuje stan ferroelektryczny.

Do rodziny ferroelektromagnetyków zaliczają się [75]:

- FEM jednofazowe (ponad 60 związków o strukturach różnego typu i liczne roztwory stałe: mono- i polikryształy);
- FEM kompozyty jednorodne:
  - kompozyty ceramiczne (spiekana mieszanina proszków: piezoceramika + ferryt);



- kompozyty polimerowe polimer + proszek ferroelektryczny + proszek ferromagnetyczny);
- FEM kompozyty laminarne:
  - nanoszone metodą „warstwa po warstwie”:  
podłoże+ warstwa FE+ warstwa FM (układy dwu- lub wielowarstwowe);
  - sklejane: płytki FE + płytki FM.
- Układy hybrydowe i superhybrydowe;
- Układy nanostrukturalne.

Efekt FEM, czyli: FM (AFM, FIM) +FE (AFE, FIE) zaobserwowano w następujących jednofazowych strukturach krystalicznych [76- 79]:

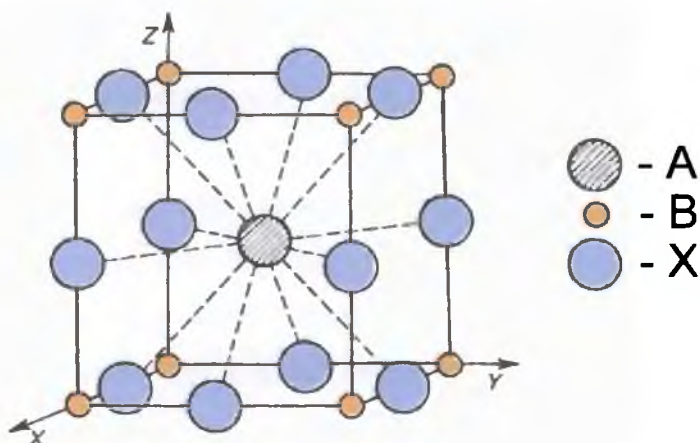
- perowskity,
- bizmutowe perowskitopodobne struktury warstwowe,
- borocyty,
- heksagonalne manganity  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Y, Ho, Er, Yb, Tu, Lu}$ ),
- fluoryty typu  $\text{BaMeF}_4$  ( $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ),
- heksagonalne związki typu  $\text{BaTiO}_3$ ,
- inne związki i roztwory stałe, w tym:
  - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (mrówczan miedziowy,  $T_{CE} = -37^\circ\text{C}$ ),
  - $\text{Li}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{F}$  (oksyfluorek; struktura  $\text{LiNbO}_3$ ,  $T_{CE} = 34^\circ\text{C}$ ),
  - $\text{Ba}_6\text{Nb}_9\text{FeO}_{30}$  i  $\text{Sr}_6\text{Nb}_9\text{FeO}_{30}$  (dla BNF:  $T_{CE} = -140^\circ\text{C}$ ),
  - $\text{FeS}$  (siarczek żelaza, typ sulfojodku antymonu  $\text{SbSi}$ ,  $T_{CE} = 10^\circ\text{C}$ ).

#### 2.4.3. Ferroelektromagnetyki jednofazowe o strukturze typu perowskitu

Struktura typu perowskitu wykazuje symetrię układu regularnego ( $m3m$ ). Każdy sześcian składa się z trzech różnych atomów: A, B, X w stosunku 1:1:3, stąd ogólny wzór opisujący strukturę typu perowskitu przedstawia się w postaci  $\text{ABX}_3$  [72]. Kationy A znajdują się w centrum sześcianu. Natomiast kationy B obsadzają miejsca w każdym z ośmiu naroży sześcianu, a aniony X po środku każdej z dwunastu krawędzi sześcianu (Rys.4).

Istnieje wiele zestawień pierwiastków w wyniku połączenia, których powstają setki idealnych struktur perowskitowych. Dużo większa jest liczba perowskitów zmodyfikowanych, tworzących struktury perowskitopodobne. Miejsca A mogą być

zajmowane przez 24 różne pierwiastki np. Ba, Pb, Ca oraz pierwiastki o liczbie atomowej od 58 do 71. Położenia B mogą być obsadzone przez 50 różnych atomów, natomiast pozycje X oprócz tlenu mogą zajmować niemetale grupy halogenków. Do związków posiadających strukturę typu perowskitu możemy zaliczyć zarówno związki beztlenowe (np.  $\text{AgZnF}_3$ ), jak i złożone tlenki (np.  $\text{EuAlO}_3$ ) [3, 4].



Rys. 4. Struktura perowskitu  $\text{ABX}_3$

Idealne perowskity są dielektrykami. Wynika to z faktu, że wszystkie możliwe położenia atomów są zajęte, a silne wiązania jonowe utrzymują w miejscu atomy. W efekcie przewodnictwo elektronowe perowskitów jest bardzo słabe. Wiazania te powodują, że idealne perowskity są kryształami twardymi, słabo deformującymi się, trudno topliwymi oraz izotropowymi. Jednak można w nich stosunkowo łatwo wytworzyć nowe właściwości poprzez:

- zmianę składu chemicznego (wzajemne zastępowanie atomów podobnych pod względem geometrycznym i chemicznym),
- odstępstwa od idealnej struktury  $\text{ABX}_3$  np. defekty sieci krystalicznej, deformacja struktury, itd.

Najprostszymi deformacjami struktury typu  $\text{ABX}_3$  jest przesunięcie jonów z ich regularnych położeń oraz skrócenie łańcuchów oktaedrycznych. Przesunięcie jonów z ich regularnych pozycji następuje wówczas, gdy liczba centralnych dużych kationów A jest mniejsza od liczby małych kationów B, znajdujących się w narożach sześcianu i otoczonych oktaedrem tlenowym. Skrócenie łańcuchów oktaedrycznych obserwuje się wówczas, gdy liczba kationów A jest mniejsza od liczby kationów B. Oktaedry, których osie w idealnym perowskicie są równoległe, odchodzą od pionowego położenia

i nieznacznie się obracają. Oktaedry skracają się, a cała konstrukcja ścieśnia się wokół kationów A. Prowadzi to do obniżenia symetrii kryształu i zmiany niektórych jego właściwości fizycznych [24].

Wymienione sposoby deformacji idealnej struktury typu  $ABX_3$  zakładają pełną stechiometrię składu i obojętności elektrycznej związków. Oznacza to, że wypadkowe wartościowości anionów i kationów się zerują, oraz że na każde trzy atomy, przypadają dwa kationy. W strukturze typu perowskitu można również zaobserwować odstępstwa od idealnej struktury. Wywołane jest to wakansami w położeniach anionowych bądź kationowych. Występowanie wakansów anionowych w perowskitach powoduje powstawanie struktur warstwowych. W wyniku deficytu tlenu np. w  $Ca_2Fe_{1,33}Ti_{0,67}O_{5,33}$  tworzą się struktury warstwowe. Kryształy tego typu nie są jednorodne, lecz rosną warstwa po warstwie. Każda z warstw stanowi płytkowaty krystalit o różnej budowie. W kryształach tych warstwy zbudowane z tetraedrów tlenowych w środku, których znajduje się B-kation żelaza ( $FeO_4$ ) przeplatają się z oktaedrami tlenowymi ( $BO_6$ ). W przypadku  $Ca_2Fe_{1,33}Ti_{0,67}O_{5,33}$  każda trzecia warstwa zbudowana jest z  $FeO_4$  [80]. Deformacje struktury typu perowskitu i zmiana składu chemicznego prowadzą do powstania nowych właściwości materiałów, w tym również multiferroikowych.

Ferroelektromagnetyki o strukturze typu perowskitu podzielić można na proste perowskity opisane wzorem  $ABO_3$ , podwójne perowskity  $A_2(B'B'')O_6$  i perowskitowe roztwory stałe typu  $A(B'_xB''_{1-x})O_3$  [22]. Mogą one wykazywać równocześnie uporządkowanie układów elektrycznych oraz magnetycznych. Jednak wytworzenie struktur wykazujących jednocześnie właściwości ferroelektryczne i ferromagnetyczne jest utrudnione. Wynika to z niekompatybilności ferromagnetyzmu z ferroelektrycznością. Materiał ferroelektryczny jest dobrym izolatorem natomiast ferromagnetyk jest dobrym przewodnikiem elektryczności. Ferroelektryczne (FE, AFE, FIE) punkty Curie położone są powyżej temperatury pokojowej. Natomiast ferromagnetyczne (FM, FIM) punkty Curie ( $T_{CM}$ ) oraz antyferromagnetyczne (AFM) temperatury Neela ( $T_N$ ) znajdują się w obszarze niskich temperatur.

Jednym z głównych przedstawicieli grupy multiferroików o strukturze typu perowskitu wykazującym jednocześnie właściwości ferromagnetyczne i ferroelektryczne jest żelazian bizmutu  $BiFeO_3$  (BFO) [81-83]. Współistnienie tychże właściwości w złożonych tlenkach metali o strukturze typu perowskitu po raz pierwszy zostało wykazane w latach 60-tych XX wieku przez grupę rosyjskich naukowców pod kierownictwem G. A. Smoleńskiego [84].

W ostatnim dziesięcioleciu zainteresowanie  $\text{BiFeO}_3$  znacznie wzrosło, gdyż stał się on wspólnie z  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  związkiem bazowym dla wytwarzania ferroelektromagnetyków o perowskitopodobnej strukturze warstwowej i składzie  $\text{Bi}_4\text{Bi}_{m-3}\text{Ti}_3\text{Fe}_{m-3}\text{O}_{3m+3}$  ( $m = 4, 5, 6, 8$ ) [85].

Zelazian bizmutu  $\text{BiFeO}_3$  należy do faz ze strukturą typu perowskitu, którą można opisać wzorem  $\text{ABO}_3$  gdzie miejsce A zajmuje bizmut, a miejsca B obsadzone są przez atomy żelaza (Rys.4). BFO krystalizuje w układzie romboedrycznym w grupie przestrzennej  $R\bar{3}c$  [86]. Ceramika  $\text{BiFeO}_3$  wykazuje właściwości antyferromagnetyczne z temperaturą Neel'a  $T_N = 367^\circ\text{C}$  i właściwości ferroelektryczne z bardzo wysoką temperaturą przemiany fazowej (temperatura Curie)  $T_C = 820^\circ\text{C}$  [87].

Dielektryczny żelazian bizmutu wykazuje właściwości magnetyczne, co potwierdzają badania pętli histerezy magnetycznej dla cienkich warstwach. Dane literaturowe w dużej mierze dotyczą cienkich warstw, ponieważ występują istotne trudności w otrzymaniu BFO w postaci ceramicznej.

W perowskitach w wyniku deficytu tlenu następuje deformacja struktury krystalicznej, polegająca między innymi na tworzeniu się tzw. struktur warstwowych [4]. Wtedy to, wzdłuż jednego bądź dwóch kierunków, perowskitowe oktaedry  $\text{BX}_6$  degenerują się do postaci tetraedrów  $\text{BX}_4$ , piramid  $\text{BX}_5$ , łańcuchów  $\text{X-B-X}$ , itd. Powstają perowskitopodobne struktury uformowane z warstw o odmiennej budowie. Łączą one w sobie wiele ciekawych właściwości fizycznych [88], dzięki czemu mogą znaleźć liczne zastosowanie (np. w źródłach pamięci, sensorach, filtrach optycznych, itd.) [89].

#### **2.4.4. Ferroelektromagnetyki o bizmutowej warstwowej perowskitopodobnej strukturze**

##### **2.4.4.1. Ogólna charakterystyka struktur warstwowych**

Wzrost zainteresowania strukturami warstwowymi odnotowano po odkryciu wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa (HTSC). Układy HTSC są strukturami perowskitopodobnymi. Struktura perowskitu  $\text{ABO}_3$  w zapisie w zapisie warstwowym przedstawia się następująco:

$$(\text{AO}_m \text{A}' \text{O}_n)_{1/2} \text{BO}_2, \quad (48)$$

gdzie  $m, n = 1, 0$  (zajęty, nie zajęty).

Pozycja *B* może być zajęta np. przez atom miedzi, natomiast pozycja *A* przez duży jon o wartościowości +2 lub +3. Stany nadprzewodzące mogą być sklasyfikowane poprzez ładunek formalny jednostkowej warstwy perowskitu, warstwy *P*. Ładunek tej warstwy wyznacza się korzystając z następującej zależności

$$0,5(a + a') - (m - n) - 2, \tag{49}$$

gdzie *a*, *a'* są to formalne ładunki jonów *A* i *A'*.

Ograniczenie ładunku warstwy *P*, wynika z założenia, że *a* i *a'* przyjmują wartości +2 lub +3 przy spełnionym warunku *m* + *n* = 2, 1, 0. Jego wartość może przyjąć tylko jedną z dyskretnego zbioru wartości od -2 do +1 z krokiem +0,5. W ten sposób można uzyskać siedem typów ładunku warstwy *P*. Przykłady związków dla tych typów zestawione są w tabeli 3. W strukturze HTSC występują także inne warstwy, które oznaczamy jako *S*. Ich rolą jest spajanie całej struktury oraz są one źródłem nośników nadprzewodzących warstw *P*. Głównym źródłem ładunku przekazywanego przez warstwy *S* do nadprzewodzących warstw *P* są [90, 91]:

- deficyt bądź nadmiar atomów tlenu w strukturze,
- podstawienia atomów o różnych wartościowościach,
- fluktuacje ładunków jonów metali.

W styczniu 1986 roku Georg Bednorz i Karl Alex Müller, naukowcy ze Szwajcarskiego laboratorium IBM w Rüschlikon odkryli nadprzewodnictwo w materiałach zawierających tlenki miedzi.

**Tabela 3.** Rozmieszczenie ładunku w warstwach *p* [90, 91]

Ładunek	Ułożenie	Przykłady związków
P <sup>2-</sup>	[0][2-][0]	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>
P <sup>1,5-</sup>	[+][2-][0]	La <sub>2</sub> SrCu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
P <sup>-</sup>	[2+][2-][0] [+][2-][+]	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
P <sup>0,5-</sup>	[3+][2-][0] [2+][2-][+]	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10</sub> YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
P <sup>0</sup>	[3+][2-][+]	LaGdCuO <sub>4</sub>
P <sup>0,5</sup>	[3+][2-][2+]	-
P <sup>+</sup>	[3+][2-][3+]	Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>

Stwierdzili oni występowanie nadprzewodnictwa w ceramicznych próbkach LaBaCuO. Natomiast badacze z Tokio określili skład chemiczny i strukturę tej ceramiki. Okazało się, że posiada ona strukturę perowskitopodobną [92]. Rozpoczęła

się tzw. rewolucja nadprzewodnikowa. W lutym 1987 roku naukowcy z Alabamy i Houston, odkryli ceramikę  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  o temperaturze krytycznej  $T_c = -181^\circ C$  [93].

**Tabela 4.** Zestawienie wybranych odkrytych nadprzewodników wysokotemperaturowych [92-95].

Wzór chemiczny	$T_c$ [ $^\circ C$ ]
$(La_{2-x}Ba_x)Cu_1O_4$	-243
$(La_{2-x}Sr_x)Cu_1O_4$	-233
$Y_1Ba_2Cu_3O_7$	-181
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	-168
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	-153
$Tl_1Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	-151

Po raz pierwszy otrzymano nadprzewodniki o temperaturze krytycznej wyższej niż temperatura wrzenia ciekłego azotu, cieczy, która jest ośrodkiem chłodzącym dużo tańszym od ciekłego helu. Rok później odkryto nadprzewodniki bizmutowe o  $T_c = -163^\circ C$ , a następnie tantalowe o  $T_c = -148^\circ C$ . W następnych latach odkryto dalsze nadprzewodniki wysokotemperaturowe (Tabela 4) [92-95].

Nadprzewodniki o strukturze perowskitu podzielono na cztery klasy:

- Perowskitowe nadprzewodniki klasy I stanowią związki o strukturze typu  $ABO_3$ . Przedstawicielem tej klasy jest  $Ba(Pb_xBi_{1-x})O_3$ ,  $T_c = -260^\circ C$  [96].
- Perowskitowe nadprzewodniki klasy II mają skład  $A_2BO_4$  i strukturę podobną do  $K_2NiF_4$ . Przedstawicielem tej klasy nadprzewodników jest odkryty, przez J.G. Bednorza i K.A. Müllera  $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$  o  $T_c = -243^\circ C$  [97]. Nadprzewodnik  $A_2BO_4$  złożony jest z warstwy perowskitowej  $ABO_3$  i jednostki  $AO$ , ułożonych naprzemiennie. Dlatego należy on do rodziny perowskitów warstwowych.
- Perowskitowe nadprzewodniki klasy III mają skład  $A_1A_2'B_3O_x$ . Występują dwa rodzaje jonów zajmujących pozycje  $A$  ( $A$  i  $A'$ ) i jeden jon zajmujący pozycję  $B$ . Przedstawicielem jest  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  z  $T_c = -183^\circ C$  [98]. Ma on trójwarstwowa strukturę perowskitopodobną. Dużą rolę w powstawaniu stanu nadprzewodzącego w związkach typu  $ABO_3$  odgrywają warunki syntezy. Zawartość tlenu w  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  [99] różni się od zawartości tlenu w  $(ABO_3)_3$

[100], co oznacza, że 2 z 9 atomów tlenu w tej strukturze stanowią wakanse tlenowe ( $V_o^{..}$ ).

- Perowskitowe nadprzewodniki klasy IV – ogólny wzór  $(A/A') - (B/B') - O$ . W ich składzie można wyróżnić dwa rodzaje jonów zajmujących pozycje  $A$  i dwa rodzaje jonów zajmujących pozycje  $B$ . Przedstawicielem tej klasy jest np.  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  z  $T_c = -168^\circ C$  [100].

Warto zwrócić uwagę na fakt, że pierwiastki ferromagnetyczne np. Fe, Co, Ni nie są nadprzewodnikami. Uważa się, że przyczyną tego jest ich silny ferromagnetyzm a występowanie silnego pola magnetycznego niszczy stan nadprzewodzący [15].

Warstwowe perowskitopodobne struktury sklasyfikować można biorąc pod uwagę rodzaj warstwy rozdzielającej bloki o strukturze typu perowskitu. Wyróżnić można fazy typu:

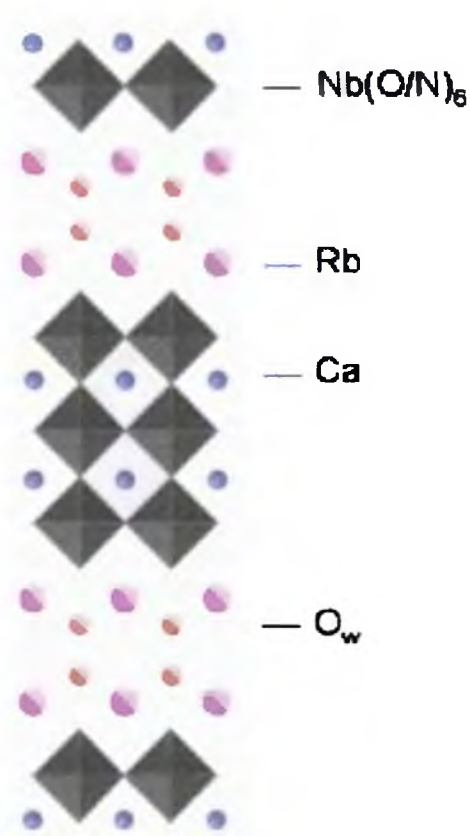
- Dion- Jacobson’a,
- Ruddlesden- Popper’a,
- Aurivilliusa.

#### 2.4.4.2. Fazy Dion - Jacobson’a

Fazy Dion - Jacobson’a opisane są ogólnym wzorem [101]:

$$A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]. \quad (50)$$

Posiadają one strukturę złożoną z periodycznie powtarzających się w sieci krystalicznej warstw perowskitowych  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  oraz warstw utworzonych z kationów  $A'$ . Kationy  $B^+$  znajdują się w lukach oktaedrycznych i otoczone są sześcioma atomami tlenu. W warstwie pośredniej znajduje się jeden jon  $A'$ . Przykład fazy typu Dion - Jacobson’a przedstawia rys. 5 obrazujący strukturę  $Rb_{1.7}Ca_2Nb_3O_{9.3}N_{0.7} \cdot 0.5H_2O$ .



Rys. 5. Schemat struktury typu Dion - Jacobson'a dla fazy  $\text{Rb}_{1.7}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{9.3}\text{N}_{0.7}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [101]

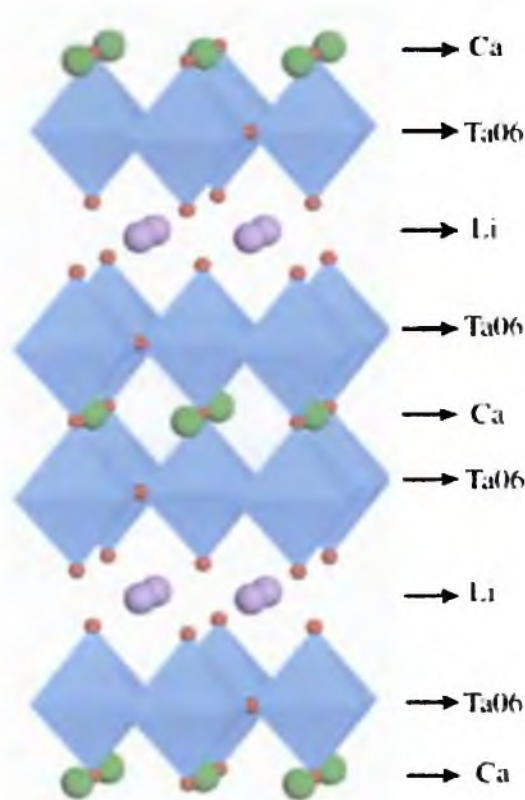
#### 2.4.4.3. Fazy Ruddlesden - Popper'a

Fazy Ruddlesden - Popper'a [102] formują się według zależności

$$A_2 [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]. \quad (51)$$

Warstwy perowskitowe  $(\text{ABO})_n$  rozdzielone są warstwą AO typu halicytu NaCl. W fazach tych kationy warstw pośredniej są podwójnie dodatnio naładowane. Stąd nadmiar ujemnego ładunku w warstwach perowskitowych. Przedstawicielem tej rodziny związków jest  $\text{Li}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$ , którego strukturę przedstawia rys. 6.





Rys. 6. Schemat struktury typu Ruddlesden - Popper'a dla fazy  $\text{Li}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$  [102]

#### 2.4.4.4. Fazy Aurivilliusa

Bizmutowe tlenki o warstwowej strukturze perowskitopodobnej (BLPO) zbudowane są z regularnie ułożonych bizmutowych warstw  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  przeplatających się z perowskitowymi pakietami  $A_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ . Struktury tego typu po raz pierwszy odkrył Aurivillius w 1949 r. [26, 27], a Subbaro [103] w 1969 opisał je ogólnym wzorem o postaci:

$$A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3} \text{ lub } A_{2m-2}\text{Bi}_4\text{B}_{2m}\text{O}_{6m+6}, \quad (52)$$

gdzie duże kationy  $A$  to: Ba, Sr, Ca, Bi, Pb zaś  $B$  to małe kationy metali przejściowych: Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Mn,  $m$  oznacza liczbę warstw perowskitowych wzdłuż osi z pakietu perowskitowego ( $m = 1, 2, 3, 4, 5, 8$ ). Oznacza to, iż warstwy zbudowane z łańcuchów oktaedrów tlenowych o grubości  $m$  rozdzielane warstwami bizmutowo-tlenowymi przeplatają się wzajemnie. Bizmut w strukturach BLPO spotyka się jedynie w postaci trójwartościowej  $\text{Bi}^{3+}$ . Wprowadzając w miejsca  $B$  kationy żelaza  $\text{Fe}^{3+}$ , można otrzymać grupę związków ferroelektromagnetycznych. Kation  $\text{Fe}^{3+}$  może znajdować się w warstwach tetraedrycznych (bizmutowo-tlenowych) oraz w położeniu  $A$  warstw

perowskitowych [104]. Związki tego typu można opisać następującym ogólnym wzorem:



W strukturach BLPO położenia atomów  $A$  i  $B$  mogą być zajmowane przez atomy jednego, dwóch lub więcej pierwiastków, lecz zgodnie z zależnością:

$$\Sigma X_A V_A + X_B V_B = 6m, \quad (54)$$

gdzie:

$X$ - koncentracja jonów w położeniu  $A$  lub  $B$ ,

$V$ - wartościowość poszczególnych jonów.

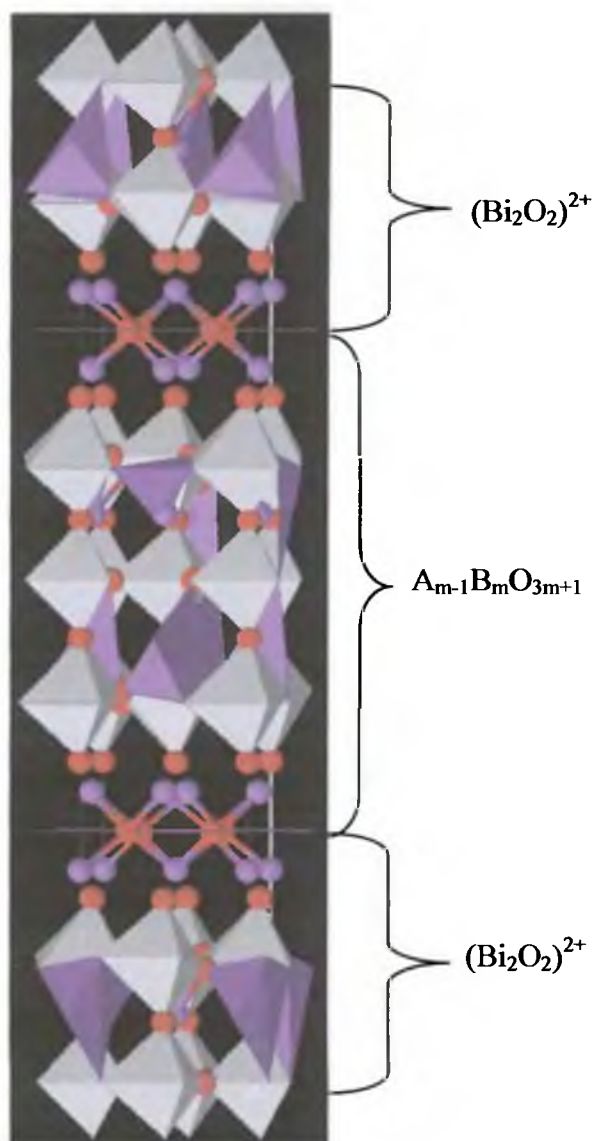
Od 1959 roku nastąpił intensywny rozwój technologii materiałów ceramicznych typu BLPO ze względu na możliwość współistnienia w nich stanu magnetycznego i elektrycznego oraz występowanie efektu piezoelektrycznego lub piroelektrycznego. Wartości modułu piezoelektrycznego  $d_{33}$  zależą od składu chemicznego i zmieniają się w zakresie od  $d_{33} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{N}^{-1}$  dla  $\text{Bi}_2\text{PbTa}_2\text{O}_9$  do  $d_{33} = 25 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{N}^{-1}$  dla  $\text{Bi}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{18}$  [3]. W wielu związkach o bizmutowej warstwowej strukturze perowskitopodobnej stwierdzono występowanie efektu piezoelektrycznego a nie stwierdzono oznak występowania stanu ferroelektrycznego. Przykładem takich BLPO są  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  ( $m = 2$ ),  $\text{Bi}_4\text{PbTi}_4\text{O}_{15}$  ( $m = 4$ ) lub  $\text{Bi}_4\text{Pb}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ). Znane są również przypadki, że związki tego typu wykazują właściwości stanu ferroelektrycznego, a brak jest informacji o właściwościach piezoelektrycznych np.  $\text{Bi}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ). Charakteryzuje się on polaryzacją spontaniczną wzdłuż osi  $\vec{c}$  oraz pętlą histerezy dielektrycznej ( $P_s = 2 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $E_c = 106 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Ceramika typu BLPO posiada wysokie wartości pola koercji ( $E_c$ ) oraz wysokie wartości tangensa kąta strat dielektrycznych ( $\text{tg} \delta$ ) na przewodnictwo elektryczne w obszarze przemiany fazowej [105].

Pierwszym związkiem o bizmutowej warstwowej perowskitopodobnej strukturze, w którym stwierdzono występowanie stanu ferroelektrycznego był  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  o  $m = 2$ . Odkryła go grupa naukowców na czele ze Smoleńskim w 1959 roku [106]. Z temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej  $\epsilon(T)$  wyznaczono temperaturę Curie, która wynosiła  $T_{CM} = 526^\circ\text{C}$ . Nie zaobserwowano występowania pętli histerezy dielektrycznej. Za kierunek polaryzacji spontanicznej  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  przyjęto kierunek równoległy do płaszczyzny warstw  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  oraz  $(\text{PbNb}_2\text{O}_7)^{2-}$  ponieważ w takim

kierunku leżą łańcuchy O – Nb – O. Warstwy te w strukturach tlenowo oktaedrycznych warunkują aktywność ferroelektryczną. Rozkład oktaedrów  $\text{BO}_6$  wzdłuż kierunku  $\langle 100 \rangle$  prowadzi do powstania nieskończonych łańcuchów B – O – B – O – B – O – B. Rozkład taki sprzyja powstawaniu oddziaływań typu dipol – dipol, co jest konieczne do powstania stanu spontanicznego spolaryzowania [26].

Podobnie, jak w ceramice  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  w większości ferroelektryków typu BLPO w temperaturze Curie zachodzi strukturalna przemiana fazowa. Charakteryzuje się ona tym, że w procesie nagrzania ferroelektryczna faza rombowa przechodzi do paraelektrycznej fazy pseudotetragonalnej. W fazie ferroelektrycznej osie  $\vec{a}_R$  i  $\vec{b}_R$  komórki rombowej są skrócone o kąt  $45^\circ$  względem osi  $\vec{a}_T$  i  $\vec{b}_T$  paraelektrycznej komórki tetragonalnej [107]. Dalsze badania wykazały, że istnieją ferroelektryki typu BLPO, w których polaryzacja spontaniczna jest równoległa do osi  $\vec{c}_T$  komórki tetragonalnej, prostopadłej do powierzchni warstw  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  i  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  np.  $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$  ( $T_c = 325^\circ\text{C}$ ).

Modelowym ferroelektrykiem o strukturze typu Aurivilliusa jest  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Zbudowany jest on z trzech warstw perowskitowych  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  przeplatanych warstwą bizmutowo- tlenową  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  (Rys.7) [108]. Pierwsze badania przeprowadzone przez Subbaro [109, 110] wykazały obecność pętli histerezy wzdłuż osi  $\vec{c}$ , natomiast w kierunku prostopadłym do tej osi nie otrzymano przepolaryzowania. Świadczyło to o tym, że w temperaturze niższej niż temperatura Curie ceramika BTO pozostaje w fazie rombowej. Późniejsze badania L.G.Van Uitert, L.Egerton [111, 112] wykazały, że kryształ BTO w temperaturze niższej od temperatury Curie ( $T < T_c$ ) posiada symetrię układu jednoskośnego. Oś polarną jest oś  $\vec{a}$  leżąca pod kątem  $4,5^\circ$  do płaszczyzn poślizgu. Pole koercji wzdłuż tej osi wynosi  $E_c = 5 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , zaś  $P_s = 0,5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ . Wartości te są 12 razy większe od tych mierzonych wzdłuż osi  $\vec{c}$  ( $E_c = 0,6 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , zaś  $P_s = 0,035 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ ) [113]. Fakt ten najprawdopodobniej spowodowany jest możliwością przepolaryzowania dwóch składowych  $\vec{P}_s$ , z których jedna przełączana jest w polach znacznie słabszych niż druga. Osie  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$  domen BTO mogą być przełączane w polach wyższych o 20% od pola koercji [113]. W temperaturze Curie równej  $675^\circ\text{C}$  zachodzi strukturalna przemiana fazowa z fazy jednoskośnej, która jest ferroelektryczna w paraelektryczną fazę tetragonalną. Parametry komórki elementarnej wynoszą  $a_o = 0,5405 \text{ nm}$ ,  $b_o = 0,5444 \text{ nm}$ ,  $c_o = 3,2840 \text{ nm}$  [114].



Rys. 7. Schemat struktura typu Aurivilliusa dla fazy  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dla  $m = 3$

Ceramikę  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  można otrzymać zarówno w formie monokryształów, cienkich warstw oraz polikrystalicznej ceramiki [115, 116]. Ze względu na wymienione właściwości tytanian bizmutu może być wykorzystywany w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym np. jako wysokotemperaturowy przetwornik piezoelektryczny [117, 118].

Tytanian bizmutu (BTO) jest ważnym materiałem w technologii wytwarzania ferroelektromagnetyków o perowskitopodobnej strukturze warstwowej. Badania w tym zakresie prowadzili m.in. I.G. Ismailzade [119], J.A. Deverin [120], A. Srinivas [121] oraz R.S. Singh [122]. Otrzymali oni grupę ferroelektromagnetyków typu BLPO w wyniku reakcji 1 mola  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  z  $n$  molami  $\text{BiFeO}_3$  ( $n = 1, 2, 3, 5$ ). Synteza ferroelektrycznej ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  z ceramiką  $\text{BiFeO}_3$  wykazującą właściwości

ferroelektryczne – antyferromagnetyczne pozwoliła otrzymać I rodzinę warstwowych ferroelektromagnetyków o składach:

- $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ( $m=4$ ),
- $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$  ( $m=5$ ),
- $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  ( $m=6$ ),
- $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$  ( $m=8$ ).

Istotny wkład do badań nad ferroelektromagnetykami na bazie  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  wniósł K.A.Yee [28]. Podał on warunek pojawiania się właściwości magnetycznych w ferroelektryku: „do perowskitowych bloków  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  wprowadzić należy atomy metali przejściowych z częściowo nie zapełnionymi  $d$  – elektronowymi powłokami”.

Kierując się tymi informacjami zsyntetyzowano na bazie  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  i  $\text{BiMnO}_3$  II rodzinę warstwowych ferroelektromagnetyków o ogólnym wzorze:



gdzie  $m = 4, 5, 6, 8$  [123].

Związek  $\text{BiMnO}_3$  jest perowskitowym ferroelektromagnetykiem o ferroelektrycznym punkcie Curie  $T_{CE} = 117^\circ\text{C}$  [124], antyferroelektrycznym  $T_{CE} = 500^\circ\text{C}$  [125] i ferromagnetycznym  $T_{CM} = -165^\circ\text{C}$  [30]. Ceramika  $\text{BiMnO}_3$  w temperaturze poniżej ferromagnetycznej temperatury Curie, wykazuje zarówno właściwości ferroelektryczne, jak i ferromagnetyczne. Synteza jednego mola  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  i  $n$  moli  $\text{BiMnO}_3$  ( $n = 1, 2, 3, 5$ ) pozwala otrzymać warstwowe ferroelektromagnetyki o składach:

- $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{MnO}_{15}$  ( $m = 4$ ),
- $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Mn}_2\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ),
- $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Mn}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 6$ ),
- $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Mn}_5\text{O}_{27}$  ( $m = 8$ ).

Badania bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych struktur zarówno z I jak i z II rodziny są jeszcze słabo rozwinięte. Między innymi brakuje informacji na temat wartości  $T_{CE}$  i  $T_{CM}/T_N$ , strukturalnych przemian fazowych oraz sprzężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego. W tabeli 5 zestawiono dane dotyczące ferroelektromagnetyków otrzymanych na bazie  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  -  $\text{BiFeO}_3$  /  $\text{BiMnO}_3$ . Ferroelektryczne temperatury Curie ( $T_{CE}$ ) były wyznaczone na podstawie temperaturowej zależności przenikalności dielektrycznej. W przypadku BLPO

z parzystym  $m$  (2, 4, 6, 8) na krzywych  $\varepsilon(T)$  obserwowano dwa maksima, co znalazło odzwierciedlenie w podwójnych wartościach  $T_{CE}$  [126, 127]. Składy zawierające Fe i Mn były domieszkowane, co pozwoliło otrzymać nowe ferroelektromagnetyki, m.in. takie jak:

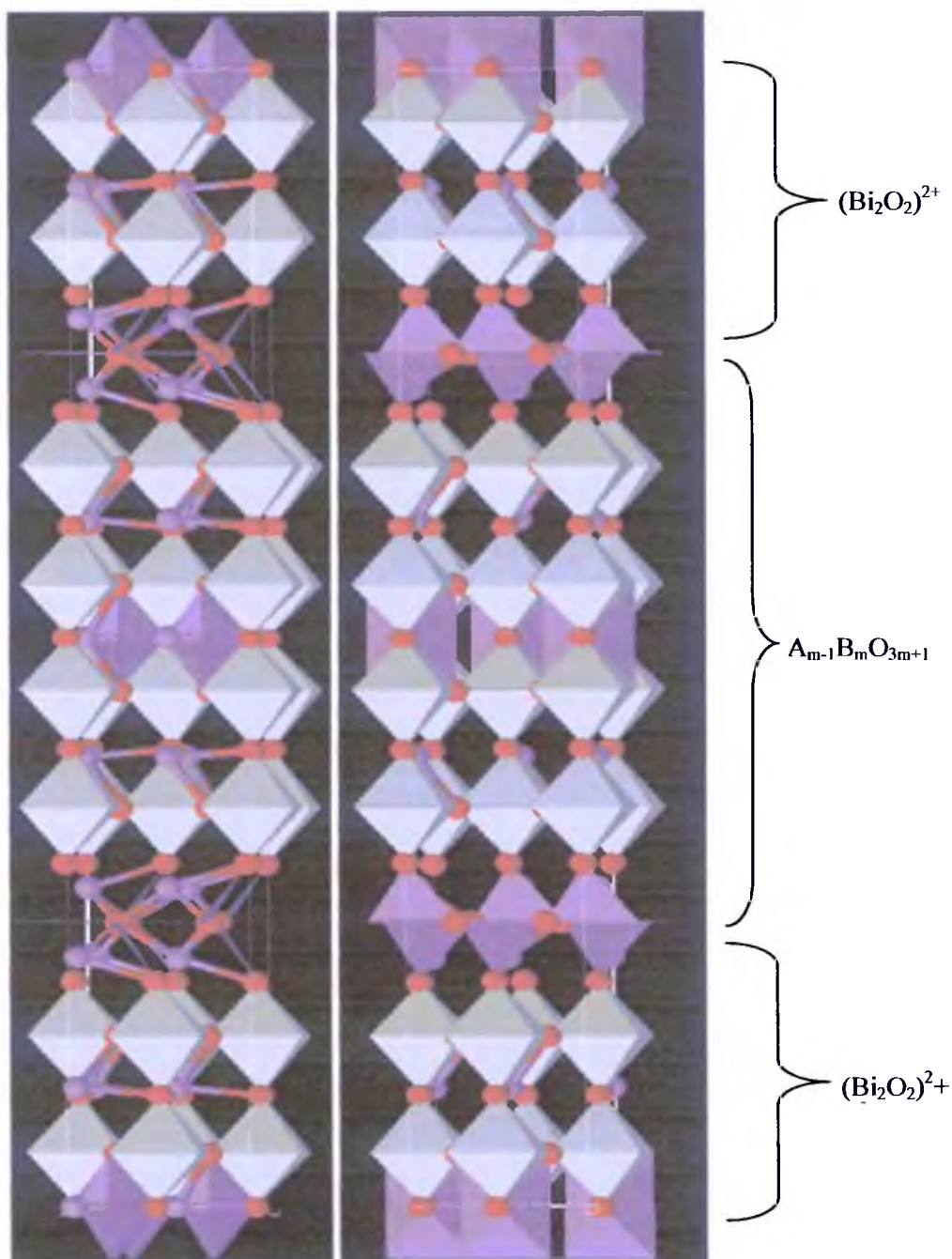
- $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ,
- $\text{SrBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ,
- $\text{PrBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ,
- $\text{CaBi}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$  ( $T_{CE}=770^\circ\text{C}$ ),
- $\text{SrBi}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$  ( $T_{CE}=580^\circ\text{C}$ ),
- $\text{PbBi}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$  ( $T_{CE}=550^\circ\text{C}$ ),
- $\text{BaBi}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$  ( $T_{CE}=570^\circ\text{C}$ ),
- $\text{Bi}_7\text{Ti}_{2,5}\text{Sn}_{2,5}\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ .

**Tabela 5.** Zestawienie wartości  $T_{CE}$ ,  $T_{CM}/T_N$  dla ferroelektromagnetyków otrzymanych na bazie  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [128, 129]

Rodzaj ceramiki	Właściwości		
	$T_{CE}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{CM}/T_N$ [ $^\circ\text{C}$ ]	Faza
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	685	-	FE
$\text{BiFeO}_3$	800	397	FE – AFM FE – SFM
$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$	730/407	-193	FE – AFM
$\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$	898	450	FE – AFM
$\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$	820 / 645	27	FE – AFM
$\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$	840 / 550	63	FE – AFM
$\text{BiMnO}_3$	< 500 (AFE) <117 (FE)	-165	AFE/FE – FM
$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$	316 / 283		FE – FM

Ceramika  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (BTF) jest multiferroikiem o warstwowej bizmutowej perowskitopodobnej strukturze. Pierwszego opisu struktury krystalicznej  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  dokonali 1992 roku Kubel i Schmid [130], przypisując jej układ ortorombowy o grupie przestrzennej  $Fmm2$  i parametrach sieciowych  $a_0 = 5,4318(6)\text{nm}$ ,  $b_0 = 41,149(4)\text{nm}$ ,  $c_0 = 5,4691(12)\text{nm}$  (główną osią symetrii jest oś  $c$ ). Komórkę elementarną ceramiki BTF

przedstawiono na rys.8, na której widoczne są warstwy bizmutowo tlenowe przeplatające się z warstwami perowskitowymi.



Rys. 8. Schemat struktury typu Aurivilliusa dla fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  dla  $m = 4$  [129]

Ceramika  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  charakteryzuje się właściwościami ferroelektrycznymi i bardzo wysoką temperaturą przemiany fazowej  $T_{CM} = 730 \div 750^\circ\text{C}$  [126-131]. Temperatura Neel'a dla  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  wynosi  $T_N = -193^\circ\text{C}$  [128], czyli posiada najniższą

temperaturę przemiany antyferromagnetyk - paramagnetyk pośród pierwszej rodziny warstwowych ferroelektromagnetyków.

Ze względu na multiferroikową naturę ceramika  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  obok właściwości ferroelektrycznych charakteryzuje się współistnieniem właściwości magnetycznych.

W ostatnim dziesięcioleciu pojawiły się nieliczne prace, w których podjęto próbę charakterystyki właściwości magnetycznych rodziny ferroelektromagnetyków zawierających atomy żelaza poprzez ocenę parametrów nadsubtelnych metodą spektroskopii efektu Mössbauera. Wyznaczono parametry nadsubtelne tj.  $H$ - nadsubtelne pole magnetyczne,  $QS$ - rozszczepienie kwadrupolowe,  $IS$ - przesunięcie izomeryczne dla ceramicznych ferroelektromagnetyków wytworzonych różnymi metodami [132, 133]. Autorzy pracy [134] poprzez mechaniczną syntezę otrzymali multiferroikową ceramikę o składzie  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , która charakteryzowała się nanokrystaliczną lub amorficzną strukturą. W cytowanej pracy podano zestaw parametrów nadsubtelnych dla próbek ze zmienną koncentracją żelaza i manganu. Wykazano, iż podstawienie manganu w podsić żelaza nie powoduje istotnej zmiany parametrów nadsubtelnych. Wyraźnie jednak zmieniał się udział faz magnetycznych związanych z otoczeniem nuklidu mössbauerowskiego. W tabeli 6 zestawiono parametry nadsubtelne ceramiki  $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  otrzymane za pomocą spektroskopii Mössbauera z cytowanej pracy.

**Tabela 6.** Zestawienie parametrów nadsubtelnych dla ceramiki  $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  wyznaczonych metodą spektroskopii Mössbauera [134]

Składowa	$IS \pm 0,01$ (mm/s)	$QS \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{\text{hf}} \pm 0,03$ (mm/s)	$\Gamma \pm 0,02$ (mm/s)	$A \pm 0,1$ (%)
$\text{BiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$					
$Z_1$	0,36	-0,18	50,9	0,45	54,6
$Z_2$	0,40	0,63	-	0,50	34,7
$Z_3$	0,21	0,75	-	0,50	10,7
$\text{BiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$					
$Z_1$	0,38	-0,19	51,1	0,36	55,6
$Z_2$	0,40	0,63	-	0,50	30,5
$Z_3$	0,21	0,75	-	0,30	13,9
$\text{BiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$					
$Z_1$	0,37	-0,18	51,1	0,40	41,6
$Z_2$	0,41	0,63	-	0,50	16,3
$Z_3$	0,21	0,75	-	0,30	4,7
$Z_4$	0,41	0,01	-	3,50	37,4

Badania prowadzono względem atomu  $\alpha$ - Fe w temperaturze pokojowej.



Analiza widm mössbauerowskich została przeprowadzona dla próbek litych według procedury zaproponowanej w pracy [135] gdzie badano ceramikę  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  oraz  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . Podane w pracy wartości parametrów nadsubtelnych:  $IS$ ,  $QS$  oraz  $B_{hf}$ , wskazują, iż jednofazową ceramikę charakteryzują dwie składowe kwadrupolowe związane z występowaniem atomów  $\text{Fe}^{3+}$  w dwóch różnych pozycjach krystalograficznych. Szczegółowa metodyka analizy otrzymanych widm spektroskopią Mössbauera dla próbek w postaci zarówno proszkowej (po wysokoenergetycznym mieleniu) jak i litych (po syntezie i spiekaniu) została opisana w dalszej części niniejszej dysertacji.

## 2.5. Podsumowanie

Perowskitopodobne tlenki zawierające bizmut o strukturze warstwowej (BLPO) stanowią liczną, lecz nadal w niewielkim stopniu poznaną i opisaną grupę multiferroików. Ceramika BLPO posiada szczególne znaczenie aplikacyjne ze względu na wysokie temperatury przemiany fazowej ( $T_c > 600^\circ\text{C}$ ) oraz współistnienie stanu ferroelektrycznego i magnetycznego. Z technologicznego punktu widzenia ważnym jest, aby otrzymać ceramikę o dużej gęstości oraz wysokiej czystości, co powinno bezpośrednio przekładać się na właściwości fizyczne ceramiki. Natomiast od strony inżynierskiej, pożądanym jest, aby technologia otrzymywania tej ceramiki była stosunkowo prosta. Przy rozpatrywaniu i doborze metod otrzymywania ceramiki należy wsiąść pod uwagę również aspekt ekonomiczny. Dlatego też bardzo ważnym jest, aby przygotowanie dobrej jakości materiału ceramicznego było stosunkowo tanie.

Z dokonanego przeglądu literaturowego odnośnie ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , stwierdzono, że brak jest kompleksowych badań dotyczących wpływu technologii otrzymywania na właściwości magnetyczne, dielektryczne oraz strukturę ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . Pomimo, iż znanych jest kilka metod otrzymywania ceramiki typu BTF to dotychczasowy brak opisu jak wpływają poszczególne etapy wytwarzania ceramiki na właściwości fizykochemiczne może prowadzić do doboru niekorzystnych metod produkcji wspomnianej ceramiki. Opisane przez różnych autorów w tym zakresie rezultaty nadal nie są w pełni satysfakcjonujące, co wynika z następujących przyczyn:

- Nadmierna złożoność i długotrwałość procesu technologicznego;
- Brak jednoznacznych kryteriów optymalizacji procesu wytwarzania;

- Brak dostępu do nowoczesnych urządzeń potrzebnych w procesie wytwarzanie ceramiki;
- Brak porównania technologii otrzymywania  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  z tlenków i z roztworów stałych;
- Brak zestawienia wyników jak wpływają różne metody przygotowania substratów na jakość i właściwości finalnej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ;
- Brak opisu jak wpływają na właściwości otrzymanej ceramiki następujące czynniki:
  - stechiometria składu chemicznego;
  - stan rozdrobnienia proszków przed syntezą i po syntezie;
  - gęstość ceramiki;
  - współistnienie sprzężenia elektrycznego i magnetycznego.

W niniejszej pracy Autorka podjęła próbę opracowania technologii wytwarzania, która powinna znacznie poprawić jakość otrzymywanego materiału. Ponadto, poprzez wnikliwą analizę otrzymanych wyników badań oraz ich odniesieniu do danych literaturowych, Autorka podjęła próbę opisu zjawisk towarzyszących poszczególnym etapom wytwarzania. Dodatkowo, opisane zostały procedury, które powinny wyeliminować błędy technologiczne w przyszłych badaniach ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  lub przygotowania innych materiałów należących do rodziny związków o strukturze typu Aurivilliusa. Wyniki badań we wspomnianym zakresie przedstawione są w dalszej części dysertacji.

### 3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

#### 3.1. Wprowadzenie

Istotnym kryterium przydatności zaprojektowanej technologii otrzymywania multiferroikowej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  jest uzyskanie jednofazowego materiału charakteryzującego się odpowiednimi właściwościami elektrycznymi oraz magnetycznymi. Ponadto, ceramika tego typu powinna cechować się dużą gęstością, minimalnym udziałem mikroporów, jak również wykrytowanym i dobrze wykształconym ziarnem. Powyższe założenia, w niniejszej dysertacji zostały sprawdzone i scharakteryzowane poprzez:

- analizę derywatograficzną (DTA) oraz termogravimetrię (TG),
- badanie składu fazowego (XRD),
- analizę składu chemicznego (EDS),
- obserwacje morfologii materiału badań (SEM, TEM, HRTEM),
- badania strukturalne (spektroskopia mössbauerowska, metoda Rietveld),
- badanie gęstości względnej,
- badania właściwości elektrycznych i magnetycznych.

Z ekonomicznego punktu widzenia ważnym jest, aby przygotowanie materiału było tanie, natomiast od strony inżynierskiej, aby technologia była stosunkowo prosta, zastosowano i porównano kilka metod otrzymywania zarówno substratów, jak i finalnej ceramiki.

Zróżnicowanie preparatyki substratów do dalszych syntez zrealizowano poprzez:

- klasyczną metodę rozdrabniania i mieszania w moździerzu,
- wysokoenergetyczne mielenie w młynku wibracyjnym.

Optymalizację warunków wytwarzania finalnej ceramiki dokonano w oparciu o dobór odpowiednich warunków syntezy i spiekania dla następujących metod:

- spiekanie swobodne,
- jednoosiowe prasowanie na gorąco.

## 3.2. Metodyka badań

Optymalizację warunków otrzymywania sprawdzano przy użyciu następujących badań:

- analizy termicznej (DTA) oraz termograwimetrii (TG),
- analizy rentgenowskiej (XRD),
- skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM),
- transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM),
- badań mössbauerowskich,
- badań parametrów dielektrycznych.

Analiza wyników wniosła istotny wkład w poznanie struktury, jak i właściwości magnetycznych oraz dielektrycznych badanej ceramiki.

### 3.2.1. Analiza termiczna (DTA) i termograwimetria (TG)

Analizę termiczną procesu zagęszczania proszków przeprowadzono metodą derywatograficzną, przy pomocy sterowanego komputerowo urządzenia DERIVATOGRAPH C, Firmy MOM Budapeszt, służącego do przeprowadzania badań różnicowej analizy termicznej (DTA) oraz termograwimetrii (TG).

Badania proszków przeprowadzono z szybkością nagrzewania pieca 10 deg/min, w zakresie do 1000°C, w atmosferze powietrza, co pozwoliło na wykrycie zmian zachodzących podczas wysokotemperaturowego zagęszczania.

### 3.2.2. Analiza rentgenowska

Strukturę krystaliczną i skład fazowy otrzymanych materiałów ceramicznych badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model X`Pert (Rys. 10 ) stosując lampę o anodzie miedzianej ( $\lambda_{CuK\alpha} - 1,54178 \text{ \AA}$ ), zasilanej prądem o natężeniu 30 mA przy napięciu 40 kV, oraz wygięty monochromator grafitowy dla długości fali pochodzącej od anody miedzianej. Rejestracji dokonano metodą „step-scanningu” z krokiem 0,05° w zakresie kątowym od 10° - 140° 2 $\theta$ . Szczelina na wiązkę padającej wynosiła 1/2°, na wiązkę ugiętej 1/2° oraz zastosowano szczeliny Sollera 2°.

Analizę otrzymanego dyfraktogramu przeprowadzono metodą Toraya [144]. Metodę Toraya wykorzystano do analizy parametrów profili linii dyfrakcyjnych (procedura PRO-FIT). Procedura ta umożliwia efektywne rozdzielenie blisko siebie leżących i nakładających się linii dyfrakcyjnych.



**Rys. 10.** Dyfraktometr firmy Philips model X'Pert.

Procesu dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych wykonywano etapami dla kolejnych kątów  $2\theta$ , tak, aby analiza obejmowała niewielką liczbę linii dyfrakcyjnych (maks. 8) leżących w stosunkowo wąskim zakresie kątowym. W niniejszej dysertacji zastosowano ją do wyznaczenia szerokości połówkowej linii - FWHM (*Full Width at Half Maximum*) materiału po procesie wysokoenergetycznego mielenia. Wyznaczone przy użyciu funkcji Pearsona VII parametry FWHM zostały wykorzystane do oszacowania wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych metodą Williamsona-Halla [145]. Jako próbkę wzorcową eliminującą udział czynników aparaturowych zastosowano wzorzec NIST SRM660a ( $\text{LaB}_6$ ).

Dane eksperymentalne otrzymane przy użyciu dyfraktometru Philips model X'Pert zostały wykorzystane w metodzie Rietvelda. Do analizy korzystano z programu DBWS 9807a.

Podstawowym zastosowaniem metody Rietvelda jest udokładnienie parametrów struktury krystalicznej. Stosownie do potrzeb metoda Rietvelda pozwala na otrzymanie informacji o:

- parametrach komórki elementarnej ( $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ ),
- pozycjach atomów ( $x, y, z$ ),
- parametrach obsadzeń (POP),
- ilościowej zawartości faz.

Metoda Rietvelda wymaga rejestracji dyfraktogramów w możliwie jak najszerszym zakresie kąta  $2\theta$ . Dane strukturalne otrzymuje się metodą najmniejszych kwadratów, porównując kolejno punkt po punkcie dyfraktogram eksperymentalny z dyfraktogramem teoretycznym, który oblicza się na podstawie założonego modelu struktury. Proces porównania następuje poprzez kolejne zmiany parametrów założonego modelu aż do uzyskania najlepszego dopasowania dyfraktogramu teoretycznego z eksperymentalnym [146].

Zastosowanie metody najmniejszych kwadratów wymaga utworzenia funkcji, która ma postać sumy ważonej kwadratów różnic między wartościami natężeń eksperymentalnych  $y_i$  i teoretycznych  $y_{ti}$  obliczonych na podstawie założonego modelu struktury. Sumowania dokonuje się dla wszystkich punktów dyfraktogramu eksperymentalnego i teoretycznego [147].

Dążąc do uzyskania minimalnych wartości współczynników dopasowania zmieniało następujące parametry:

1. Parametry związane z warunkami doświadczenia: czynnik skali, tło, punkt zerowy, poprawka na przesunięcie próbki względem osi goniometru, asymetria linii dyfrakcyjnej,
2. Parametry strukturalne: stałe sieciowe, parametry obsadzeniowe, parametry tekstury, parametry izotropowe.

Z danych uzyskanych w wyniku dopasowania Rietvelda dokonano ilościowej analizy fazowej. Ilościowa analiza fazowa przy użyciu metody Rietvelda oparta jest na zależności [148]:

$$W_p = \frac{S(Z \cdot M \cdot V)}{\sum_{i=1}^n S(Z \cdot M \cdot V)_i} \cdot 100\%, \quad (56)$$

gdzie:

$W_p$  – zawartość procentowa fazy  $p$  w mieszaninie faz (%wag),

$S$  – suma czynnik skali,

$Z$  – liczba cząsteczek w komórce elementarnej,

$M$  – masa cząsteczkowa (w jednostkach masy atomowej),

$V$  – objętość komórki elementarnej (w Å).

Zastosowanie metody Rietvelda do ilościowej analizy fazowej dostarcza wielu korzyści w porównaniu z tradycyjnymi metodami, które wykorzystują niewielki zbiór natężeń integralnych, w szczególności [147]:

- uwzględniane są wszystkie refleksy na rentgenogramie, bez względu na nakładanie się,
- tło jest lepiej określone ponieważ ciągła funkcja jest dopasowywana do całego dyfraktogramu,
- stałe kalibracyjne są obliczane na podstawie prostych danych literaturowych (tj. wartości  $Z$ ,  $M$  i  $V$ ), aniżeli poprzez mozolne eksperymenty,
- parametry strukturalno-krystaliczne i profilu linii mogą być obliczane jako część tej samej analizy, tak że fizyczne i chemiczne szczegóły poszczególnych faz w mieszaninie są ustalane automatycznie,
- efekty uprzywilejowanej orientacji są zredukowane, ponieważ wszystkie typy refleksów są rozważane i w każdym przypadku odpowiednie parametry mogą być obliczone jako część analizy.

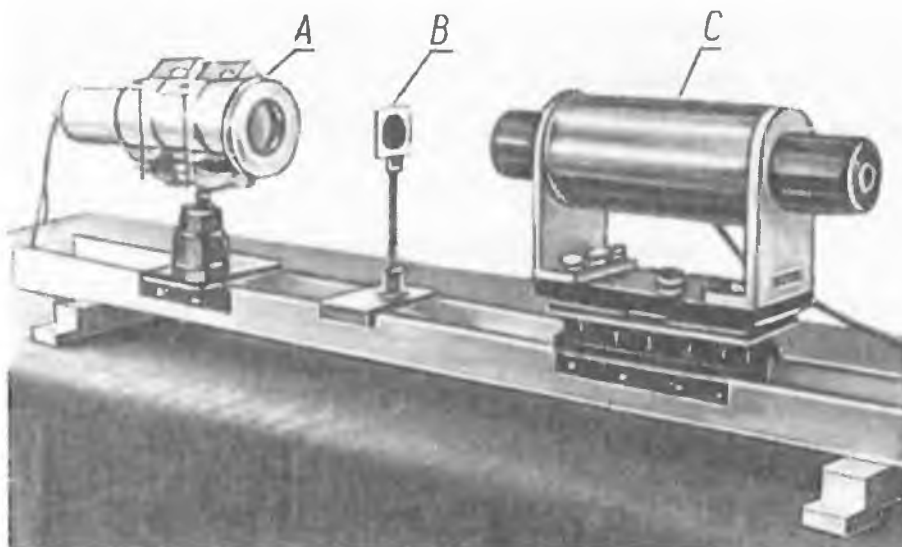
### 3.2.3. Spektroskopia Mössbauera

Badania mössbauerowskie zostały przeprowadzone z wykorzystaniem spektrometru firmy POLON znajdującym się w Zakładzie Modelowania Materiałów Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego pracującym w układzie transmisyjnym oraz odbiciowym ze stałym przyspieszeniem (Rys. 11). Dla rejestracji w układzie transmisyjnym źródłem mössbauerowskim była matryca  $^{57}\text{Co/Rh}$  o aktywności 30 mCi.

Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej w szerokim zakresie prędkości ( $\pm 8$  mm/sek) zarówno dla próbek proszkowych oraz spiekanych w formie pastylek.

Próbki ceramiczne badano stosując technikę elektronów konwersji wewnętrznej - CEMS z detektorem gazowym, wypełnionym objętościowo 98% He + 2% Ar, pod

ciśnieniem 0,9 at. Źródłem mössbauerowskim był  $^{57}\text{Co/Rh}$  o aktywności 10 mCi. Zastosowanie techniki CEMS pozwoliło na badanie warstw powierzchniowych o grubości około 100 nm.



Rys. 11. Schemat spektrometru mössbauerowskiego, A – emiter, B – absorbent, C – detektor

Analizę widm mössbauerowskich przeprowadzono za pomocą programu Transif. Program ten posłużył do dyskretnej analizy widm mössbauerowskich, w której widmo było opisane za pomocą całki transmisji liczonej wg procedury numerycznej Gaussa-Legendre'a. Wspomniany program umożliwia precyzyjne wyznaczenie wartości przesunięcia izomerycznego (IS), rozszczepienia kwadrupolowego (QS), rozszczepienia zeemanowskiego (magnetycznego) ( $B_{hf}$ ) oraz intensywności dopasowywanych składowych. Przesunięcie izomeryczne IS badanych widm wyznaczono względem standardu  $\alpha\text{-Fe}$ .

Spektroskopia mössbauerowska opiera się na zjawisku rezonansowej emisji i absorpcji kwantu promieniowania  $\gamma$ , pomiędzy dwoma jądrami tego samego izotopu znajdującymi się w strukturze fazy skondensowanej. Taki przekaz możliwy jest tylko wtedy, gdy pęd odrzutu obydwu jąder - w czasie emisji lub absorpcji kwantu promieniowania  $\gamma$  - jest przejęty przez cały kryształ. W praktyce oznacza to, iż najmniejsza energia fononu  $E_{\text{fonon}}$ , który może być wykreowany, musi być mniejsza od energii odrzutu  $E_R$  jakiego doznałoby jądro swobodne w momencie emisji czy absorpcji kwantu promieniowania  $\gamma$

$$E_R = \frac{E_o^2}{2Mc^2} < E_{\text{fonon}} \quad (57)$$

gdzie:



$M$  – masa jądra,

$c$  – prędkość światła,

$E_0$  – energia przejścia jądrowego.

W typowych pomiarach mössbauerowskich, jądra emitujące promieniowanie  $\gamma$  znajdują się w specjalnie spreparowanym źródle. Stan wzbudzony tych jąder osiągnięty jest dzięki rozpadom promieniotwórczym. Wyemitowane ze źródła kwanty promieniowania  $\gamma$  padają na próbkę, w której znajdują się jądra (tego samego, co w źródle izotopu) w stanie podstawowym. Jeśli jądro w próbce zostanie wzbudzone - po krótkim czasie, emituje taki sam kwant promieniowania  $\gamma$  lub elektron konwersji wewnętrznej. Jeśli nie wówczas promieniowanie to przechodzi przez próbkę bez zmiany kierunku (przy założeniu braku innych mechanizmów pochłaniania). Ponieważ w ogólności poziomy energetyczne jądra znajdującego się w próbce, na skutek różnych oddziaływań nadsubtelnych, mogą ulegać przesunięciu lub rozszczepieniu o pewną wartość energii  $\delta E$ , stąd, by zarejestrować wszystkie zmiany energii poziomów należy zwiększyć lub zmniejszyć energie emitowanych ze źródła kwantów  $\gamma$  o tę właśnie wartość. Potrzebne zmiany energii można osiągnąć poprzez odpowiedni ruch źródła względem absorbenta [140].

Badając natężenie promieniowania  $\gamma$  przechodzącego przez absorbent dla różnych prędkości  $v$  można wyznaczyć widmo mössbauerowskie, którego kształt odzwierciedla strukturę nadsubtelną badanego absorbentu.

W spektroskopii mössbauerowskiej najczęściej wykorzystuje się izotop żelaza  $^{57}\text{Fe}$ , posiadający poziom wzbudzany o energii  $E_0 = 14,4 \text{ keV}$  i naturalnej szerokości  $\Gamma_0$  równej  $4,7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$  (0,19 mm/sek). Średni czas życia tego poziomu wynosi  $1,4 \cdot 10^{-7}$  sekundy.

Wzbudzony poziom jądra mössbauerowskiego na skutek występowania oddziaływań nadsubtelnych może ulegać przesunięciu w skali energii oraz rozszczepieniu [141].

Do najważniejszych rodzajów oddziaływań zaliczamy: elektryczne oddziaływanie monopolowe, elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe oraz magnetyczne oddziaływanie dipolowe. Możliwa jest również dowolna kombinacja wyżej wymienionych oddziaływań.

Elektryczne oddziaływanie monopolowe przesuwają poziomy jądrowe (zarówno podstawowe, jak również wzbudzone) w skali energii. Oddziaływanie kwadrupolowe rozszczepia poziom wzbudzony na dwa podpoziomy. Magnetyczne oddziaływanie

dipolowe rozszczepia poziom wzbudzony na cztery podpoziomy, natomiast poziom podstawowy na dwa podpoziomy.

### ***Przesunięcie izomeryczne***

Oddziaływanie elektrostatyczne ładunku jądra z ładunkiem elektronów znajdujących się w jego obszarze, powoduje przesunięcie w skali energii poziomów energetycznych jądra o wielkość  $\delta E$ . Wartość  $\delta E$  zależy od średniego kwadratu promienia ładunkowego jądra  $\langle R^2 \rangle$ , od ładunku jądra  $Z$  oraz od gęstości elektronów

$$\rho = -e(|\Psi(0)|^2) \quad (58)$$

występujących w jego obszarze.

Ze względu na występującą różnicę w konfiguracjach elektronowych atomów mössbauerowskich znajdujących się w źródle (s) i absorbencie (a) - co prowadzi do różnicy w gęstościach ładunkowych elektronów występujących w obszarze jądra  $|\psi_a(0)|^2 \neq |\psi_s(0)|^2$  występuje dodatkowe przesunięcie energetyczne poziomów jądrowych w absorbencie i źródle:

$$\Delta E_a - \Delta E_s = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \langle \Delta R^2 \rangle (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) = IS. \quad (59)$$

Różnicę tę nazywamy przesunięciem izomerycznym IS. Wielkość ta jest mierzona bezpośrednio w eksperymencie mössbauerowskim.

W przypadku pomiarów mössbauerowskich prowadzonych dla tego samego izotopu mössbauerowskiego równanie (57) można zapisać – w skali prędkości – jako [141, 142]:

$$IS = \alpha(|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) \quad (60)$$

rozszczipienie kwadrupolowe.

Oddziaływanie elektrycznego momentu kwadrupolowego jądra  $eQ$  z gradientem pola elektrycznego (EFG) prowadzi do rozszczepienia poziomu jądrowego na podpoziomy o energiach:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \cdot [3m_I^2 - I(I+1)] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^2, \quad (61)$$

gdzie:

$m_I$  – magnetyczna liczba kwantowa,

$I$  – spin jądra.

Parametr

$$eq = \frac{\delta^2 V_Z}{\delta z^2} = V_{zz} \quad (62)$$

jest główną składową zdiagonalizowanego tensora gradientu pola elektrycznego (GPE). Natomiast  $\eta$  jest parametrem asymetrii gradientu pola elektrycznego zdefiniowanego – przy założeniu, że składowe główne tensora gradientu pola elektrycznego spełniają relacje  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  - jako:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (63)$$

Dla izotopu  $^{57}\text{Fe}$  poziom podstawowy o spinie  $I = 1/2$  nie ulega rozszczepieniu, natomiast poziom wzbudzony o spinie  $I = 3/2$  rozszczepia się na dwa podpoziomy. Prowadzi to w konsekwencji do rozszczepienia linii widma mössbauerowskiego na dwie linie, przy czym wielkość tego rozszczepienia jest w skali energii wynosi:

$$\Delta E_Q = -\frac{e^2 q Q}{2} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^2, \quad (64)$$

natomiast w skali prędkości:

$$QS = \Delta E_Q \cdot \frac{c}{E_0}, \quad (65)$$

gdzie  $c$  jest prędkością światła [140-143].

Gradient pola elektrycznego, jaki występuje w obszarze jądra mössbauerowskiego, wywołany jest przede wszystkim niesymetrycznym rozkładem ładunków sąsiednich jonów tworząc wkład sieciowy -  $(V_{zz})_L$  oraz niesymetrycznym rozkładem elektronów jego własnego atomu tworząc wkład walencyjny -  $(V_{zz})_{val}$ . Parametry gradientu pola elektrycznego ( $V_{zz}$  oraz  $\eta$ ) związanego z wkładem sieciowym mogą być obliczone w przypadku, gdy znane są ładunki efektywne  $q_i$ , oraz ich położenia:

$$(V_{zz})_L = \sum_i^n q_i r_i^{-3} (3\cos^2\theta_i - 1), \quad (66)$$

$$\eta_L = 1/(V_{zz})_L \sum_i^n q_i r_i^{-3} 3\sin^2\theta_i \cos 2\theta_i, \quad (67)$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich ładunkach  $q_i$ .

### **Rozszczepienie magnetyczne (zeemanowskie)**

Oddziaływanie pomiędzy dipolowym momentem magnetycznym jądra o spinie  $I$  a polem magnetycznym  $B_{hf}$  powoduje rozszczepienie poziomu jądrowego na  $2I+1$  poziomów jądrowych o energiach:

$$E_m = -g \cdot \mu_N \cdot B_{hf} \cdot m_I, \quad (68)$$

gdzie:

$g$  – jądrowy czynnik giromagnetyczny,

$\mu_N$  – magneton jądrowy,

$m_I$  – magnetyczna liczba kwantowa przyjmująca wartości z przedziału  $-I \dots, 0, \dots +I$ .

W przypadku izotopu  $^{57}\text{Fe}$  poziom podstawowy o spinie  $I = 1/2$  rozszczepia się na dwa podpoziomy, natomiast poziom wzbudzony o spinie  $I = 3/2$  - na cztery podpoziomy. Reguła wyboru  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  prowadzi do sześciu przejść, co w widmie mössbauerowskim jest obserwowane jako sześć linii absorpcyjnych.

Pole magnetyczne działające na nuklid mössbauerowski pochodzi głównie od elektronów jego własnego atomu. Wyróżnia się trzy wkłady do całkowitej wartości pola magnetycznego  $B_{hf}$ :  $B_c$  - związany z oddziaływaniem kontaktowym Fermiego,  $B_{orb}$  - związany z oddziaływaniem orbitalnym oraz  $B_{dip}$  - związany z oddziaływaniem dipolowym:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_c + \mathbf{B}_{orb} + \mathbf{B}_{dip}. \quad (69)$$

Oddziaływanie kontaktowe Fermiego jest wynikiem bezpośredniego oddziaływania niesparowanych elektronów  $s$  z jądrem atomowym. Polaryzacja elektronów  $s$  wywołana jest przez niewypełnione powłoki  $3d$  metali przejściowych lub  $4f$  w przypadku ziem rzadkich. Wkład ten można wyrazić jako:

$$\mathbf{B}_c = -2 \frac{\mu_0}{4\pi} \beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \kappa \langle \mathbf{S} \rangle, \quad (70)$$

gdzie:

$\langle \mathbf{S} \rangle$  – efektywna wartość spinu atomu,

$\kappa$  – parametr opisujący polaryzację elektronów  $s$ ,

$\langle 1/r^3 \rangle$  – średnia wartość wielkości  $1/r^3$  dla elektronów powłok  $3d$  lub  $4f$ .

Oddziaływanie orbitalne jest związane z polem magnetycznym wytworzonym przez orbitalny ruch elektronów z częściowo wypełnionych powłok. Wkład ten można wyrazić jako:

$$\mathbf{B}_{orb} = 2 \frac{\mu_0}{4\pi} \beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \times \langle \mathbf{L} \rangle, \quad (71)$$

gdzie  $L$  jest orbitalną liczbą kwantową. Przyczynę ten jest istotny głównie w przypadku pierwiastków ziem rzadkich. W przypadku metali przejściowych moment orbitalny jest wygaszony na skutek oddziaływań pola krystalicznego. Jednak oddziaływania spin-orbita przywracają małą wartość momentu orbitalnego.

Dipolowe oddziaływanie momentu spinowego elektronów z jądrem atomowym prowadzi do wkładu dipolowego:

$$\mathbf{B}_{\text{dip}} = 2 \frac{\mu_0}{4\pi} \beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle \mathbf{S} \rangle, \quad (72)$$

gdzie człon  $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$  opisuje rozkład elektronów w niewypełnionych powłokach, podobnie jak ma to miejsce w przypadku oddziaływań kwadrupolowych omawianych wcześniej.

W stopach zawierających żelazo, główny wpływ na wartość pola nadsubtelnego  $B_{\text{hf}}$  ma człon związany z kontaktowym oddziaływaniem Fermiego. Człon  $B_C$  jest proporcjonalny do spinowej gęstości elektronowej w miejscu jądra atomu Fe. Przy czym rozróżnia się wpływ na  $B_C$  związany z elektronami rdzenia (1s, 2s oraz 3s) –  $B^{\text{cor}}$  oraz związany z elektronami przewodnictwa (4s) –  $B^{\text{val}}$ . Pierwszy z nich jest wprost proporcjonalny do momentu magnetycznego atomu pochodzącego od elektronów typu 3d –  $\mu_{3d}$ , drugi natomiast zależy zarówno od wkładu  $\mu_{3d} (B_{\text{loc}}^{\text{val}})$  oraz  $\mu_{4s} (B_{\text{tr}}^{\text{val}})$ .

W niniejszej pracy metodą spektroskopii efektu Mössbauera przeprowadzono analizę fazową szeregu materiałów ceramicznych typu BFT. Analizując widma eksperymentalne wyznaczono zestaw parametrów nadsubtelnych charakteryzujących nierównoważne otoczenia nuklidu mössbauerowskiego. Oszacowano również udział poszczególnych faz [141].

### 3.2.4. Mikroskopia elektronowa

#### *Skaningowa mikroskopia elektronowa*

Morfologię badanego materiału zarówno w postaci proszku, jak również przełamów obserwowano na mikroskopie skaningowym JEOL JSM 6480 przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Analizę składu chemicznego wykonano przy użyciu detektora EDS firmy IXRF oraz oprogramowania EDS 2006 IXRF, stosując standardową metodę kalibracyjną. Obserwację morfologii powierzchni prowadzono przy użyciu detektora elektronów wtórnych (SEI) przy energii wiązki w zakresie 2-20 keV.

Weryfikujące badania rozmiaru krystalitów prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego JEM 3010 pracującego przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Badany materiał nanoszono na siatki miedziane z błonkami węglowymi.

### 3.2.5. Gęstość względna

Jednym z podstawowych kryteriów oceny przydatności stosowanej technologii jest obliczenie gęstości badanego materiału. Miarą względnej gęstości ceramiki jest stosunek rzeczywistej gęstości materiału  $\rho_{\text{eksp}}$  do gęstości teoretycznej  $\rho_{\text{teor}}$  dotyczącej tylko krystalicznej składowej materiału [4].

Masę badanego materiału wyznaczono za pomocą analitycznej wagi laboratoryjnej z dokładnością do  $\pm 0,0001\text{g}$ . Zmierzono kilkakrotnie grubość oraz średnicę badanej ceramiki BTF. Na podstawie tych pomiarów obliczono objętość otrzymanego materiału korzystając z zależności:

$$\rho_{\text{eksp}} = \frac{m}{V} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right], \quad (73)$$

gdzie:

$m$  – masa próbki,

$V$  – objętość próbki ( $V = \pi r^2 d$ ),

$r$  – promień próbki,

$d$  – grubość próbki.

Gęstość teoretyczną (rentgenowską) ceramiki wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\rho_{\text{teor}} = \frac{\sum M_i n_i}{V_R} m_p \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right], \quad (74)$$

gdzie:

$V_R$  – objętość komórki elementarnej ( $V_R = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0$ ),

$M_i$  – masa atomowa  $i$ -tego pierwiastka,

$n_i$  – liczba atomów danego pierwiastka w komórce elementarnej,

$m_p$  – masa protonu ( $m_p = 1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ).

### 3.2.6. Metody elektryczne

#### 3.2.6.1. Pętla histerezy dielektrycznej

Do badania zjawiska histerezy dielektrycznej wykorzystano zmodyfikowany układ Sawyera Towera. Pętle histerezy zostały zarejestrowane za pomocą analogowo-cyfrowego oscyloskopu firmy Metrix. Sinusoidalny sygnał o częstotliwości 72 Hz był podawany na badany materiał za pomocą standardowego generatora z wykorzystaniem wzmacniacza sygnału. Obserwowane na oscyloskopie pętle histerezy dielektrycznej były rejestrowane poprzez magistralę GPIB 488 za pomocą programu komputerowego napisanego w środowisku LAB-View (program rejestruje dane i steruje układem pomiarowym) (Rys. 12).



Rys. 12. Stanowisko do pomiaru pętli histerezy dielektrycznej

Wielkość polaryzacji spontanicznej wyznaczono z zależności:

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{C \cdot U}{S}, \quad (75)$$

gdzie:

$P$ - polaryzacja,

$Q$ - ładunek zgromadzony na powierzchni materiału,

$C$  – pojemność kondensatora,

$U$  – przyłożone napięcie,

$S$ - powierzchnia elektrody.

Do obliczenia natężenia pola elektrycznego skorzystano z zależności o postaci:

$$E = \frac{U}{D}, \quad (76)$$

gdzie:

$E$  – natężenie pola elektrycznego,

$U$  – przyłożone napięcie,

$d$  - grubość próbki.

Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej dla napięcia o wartości 60V, 80V, 100V, 120V oraz przy częstotliwości  $\nu = 72$  Hz.

### ***3.2.6.2. Względna przenikalność elektryczna, tangens kata strat dielektrycznych, przewodnictwo elektryczne***

Pomiary temperaturowej zależności przenikalność elektrycznej  $\epsilon(T)$ , tangens kata strat dielektrycznych  $\tan\delta$ , oraz przewodnictwa elektrycznego badanych materiałów ceramicznych przeprowadzono z wykorzystaniem miernika impedancji 3532 firmy HIOKI. Pomiary wykonano dla częstotliwości 1 MHz i 5 MHz w zakresie temperaturowym od 850°C do 25°C. Rejestracji dokonano począwszy od najwyższej temperatury w odstępach co 25°C poprzedzonych 20 minutową stabilizacją temperatury. Do badań temperaturowych wykorzystano mostek impedancyjny RLC firmy Hioki (Rys. 13). Pomiary wykonano przy napięciu 0,1V.



**Rys. 13.** Stanowisko do pomiaru temperaturowych zależności przenikalność elektrycznej, tangens kata strat dielektrycznych oraz przewodnictwa elektrycznego.



## **Przenikalność dielektryczna**

Względną przenikalność elektryczną ( $\epsilon$ ) próbek ceramicznych wyznaczono z zależności:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (77)$$

gdzie:

$C$  - pojemność kondensatora z dielektrykiem,

$C_0$  - pojemność kondensatora próżniowego:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{s}{d}, \quad (78)$$

gdzie:

$\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni:  $8,854 \cdot 10^{-12}$  [F/m],

$s$  – powierzchnia okładki kondensatora,

$d$  – odległość między okładkami (grubość próbki).

Ferroelektryczne temperatury Curie ( $T_{CE}$ ) były wyznaczane na podstawie temperaturowego położenia maksimum funkcji  $\epsilon(T)$ .

## **Przewodnictwo elektryczne**

Jedną z najważniejszych wielkości elektrycznych charakteryzujących półprzewodnik jest przewodnictwo elektryczne. Prąd całkowity, płynący w chwili włączenia pola elektrycznego do obwodu kondensatora z ferroelektrykiem, składa się z prądu ładowania kondensatora, prądu związanego z pojawieniem się polaryzacji spontanicznej oraz prądu związanego z przewodnictwem objętościowym. Ta ostatnia składowa jest miarą elektrycznej przewodności właściwej.

Oporność elektryczną obliczono korzystając z wykresów Nyquista (Rys. 14). Wartość oporu elektrycznego  $R$  odczytano z przecięcia się wykresu z osią  $x$  dla każdej temperatury.

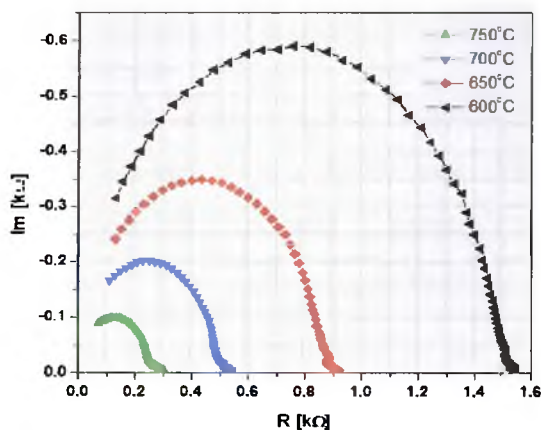
Rezystywność obliczono korzystając z zależności o postaci:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d} [\Omega \cdot m], \quad (79)$$

gdzie:

$S$  – pole powierzchni przekroju poprzecznego;

$d$  – odległość między okładkami kondensatora.



Rys. 14. Przykładowy wykres Nyquista dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$

Przewodność elektryczną właściwą  $\sigma$  obliczono korzystając z następującego równania:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{1}{\Omega \cdot m} \right]. \quad (80)$$

### ***Energia aktywacji***

Na podstawie badań zależności  $\ln(\sigma/T)$  wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego dla poszczególnych serii próbek ceramicznych. Wartość energii aktywacji ( $E_a$ ) obliczono korzystając z prawa Arrheniusa [23]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (81)$$

gdzie:

$\sigma$  – przewodnictwo elektryczne,

$\sigma_0$  – stała reakcji (współczynnik częstości zderzeń efektywnych),

$k_B$  – stała Boltzmanna,

$T$  – temperatura,

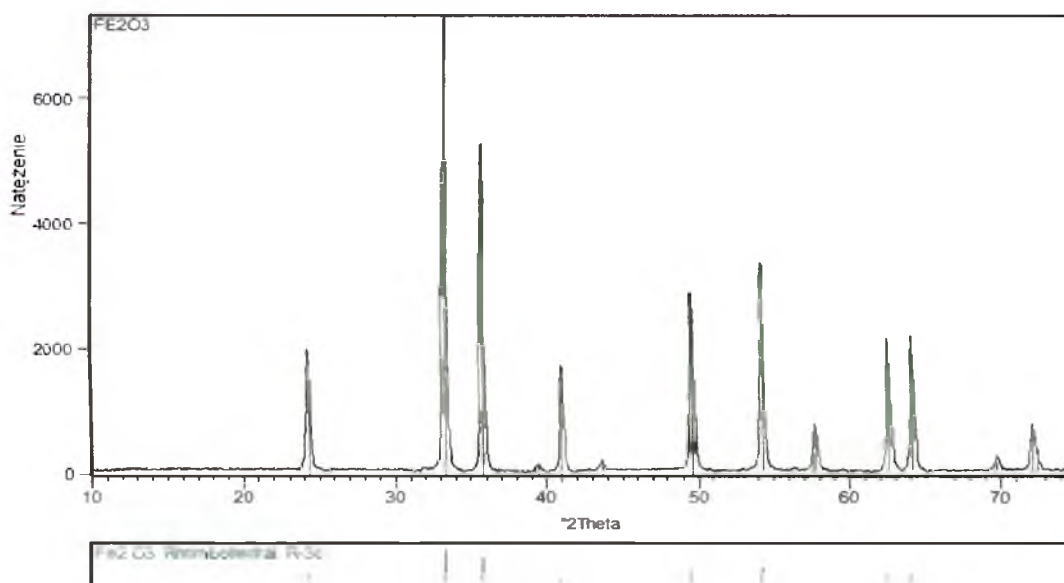
$E_a$  – energia aktywacji.

Energię aktywacji obliczono zarówno dla fazy ferroelektrycznej oraz fazy paraelektrycznej.

### 3.3. Materiał badań

Do przygotowania mieszanin do dalszych syntez i spieków wykorzystano wyjściowe proszki w postaci prostych tlenków ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Tlenki te zostały zastosowane zarówno do wytworzenia ceramiki z prostych tlenków, jak również do przygotowania półproduktów w postaci złożonych tlenków ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ) do celów dalszej syntezy.

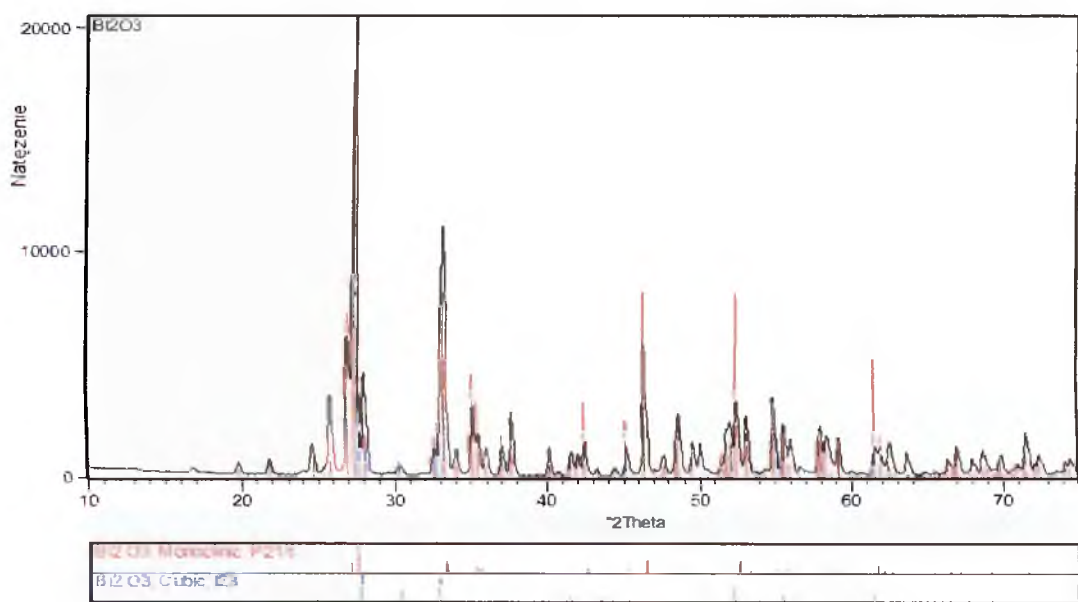
W celu charakterystyki tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  przeprowadzono pomiary przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert. Na otrzymanych dyfraktogramach przeprowadzono jakościową analizę fazową oraz wyznaczono, korzystając z metody Rietvela, ilościowy skład dla poszczególnych próbek. W przypadku próbki oznaczonej jako  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , klasyczna analiza fazowa wykazała, iż jest to materiał jednofazowy zawierający tlenek żelaza w odmianie hematytu (ICDD PDF 33-0664) (Rys. 15).



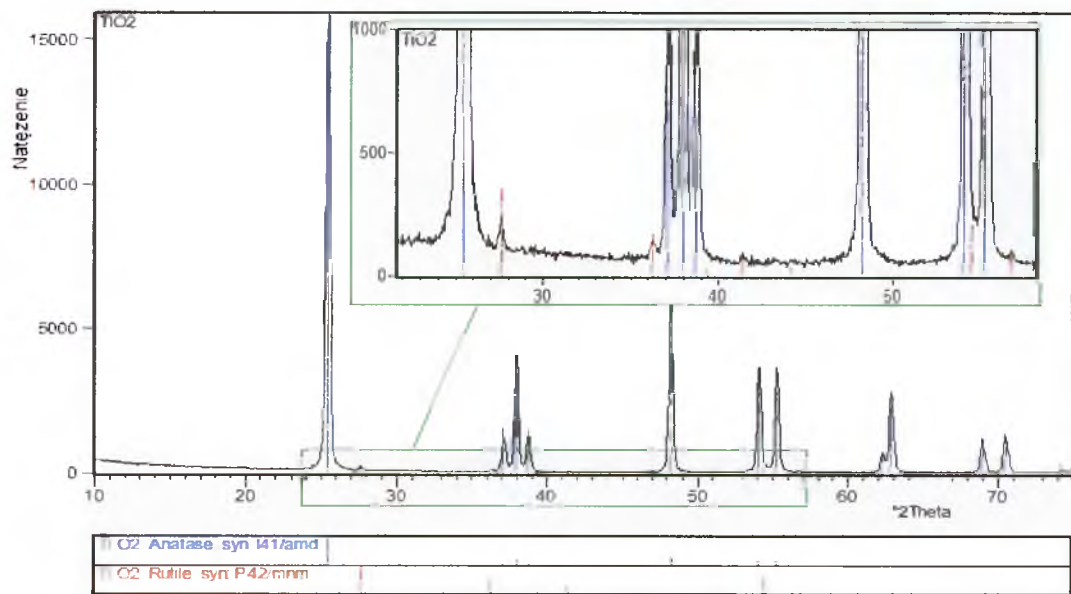
Rys. 15. Dyfraktogram proszku wyjściowego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wraz wynikiem jakościowej analizy fazowej

W przypadku dwóch pozostałych proszków wyjściowych, jakościowa analiza fazowa wykazała, że materiały te są dwufazowe. I tak próbka  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zawierała:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w dwóch odmianach: jednoskośnej w ilości 99,3 %wag. (ICDD PDF 41-1449) oraz regularnej w ilości 0,7 %wag. (ICDD PDF 45-1344) (Rys. 16). Natomiast próbka oznaczona jako  $\text{TiO}_2$  (Rys. 17) zawierała tlenek tytanu w dwóch odmianach polimorficznych: anataz

(ICDD PDF 21-1272) i rutyl (ICDD PDF 21-1276) w ilości odpowiednio: 98,9 %wag. oraz 1,1 %wag.



Rys. 16. Dyfraktogram proszku wyjściowego Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wraz wynikiem jakościowej analizy fazowej

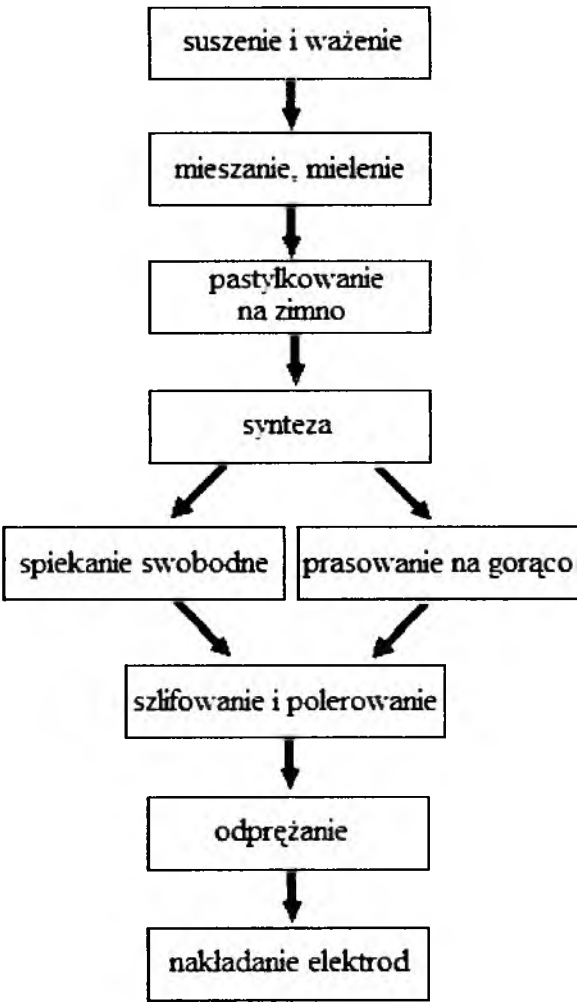


Rys.17. Dyfraktogram proszku wyjściowego TiO<sub>2</sub> wraz wynikiem jakościowej analizy fazowej

Poszczególne etapy zaprojektowanej w ramach niniejszej dysertacji technologii otrzymywania ceramiki Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub> zostały przedstawione na rys. 18.

Pierwszym etapem omawianego procesu jest suszenie składników wyjściowych (TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w celu odparowania wody. Wygrzewanie przeprowadzono w zakresie temperaturowym od 120°C do 450°C. Następnie proszki ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,005g z zachowaniem stechiometrii reakcji (tabela 7).

W tabeli zestawiono równania reakcji do otrzymania ceramiki BLPO. Wiersz pierwszy z tabeli nr 7 odnosi się do otrzymania ceramiki BTF z prostych tlenków, natomiast wiersze 2 oraz 3 są reakcjami półproduktów w celu otrzymania ceramiki BTF (wiersz 4).



Rys. 18. Schemat etapów procesu otrzymywania multiferroikowej ceramiki

Tabela 7. Zestawienie równań reakcji chemicznych stosowanych w syntezie ceramiki BLPO

L.p.	Związek	m	Reakcja chemiczna
1	$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$	4	$6\text{TiO}_2 + 5\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$
2	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
3	$\text{BiFeO}_3$	perowskit	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BiFeO}_3$
4	$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$		$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{BiFeO}_3 \rightarrow \text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$

Tak przygotowane naważki poddano procesowi rozdrabniania w celu uzyskania faz o różnym stopniu dyspersji oraz ich wymieszania przy użyciu mieszania ręcznego

w moździerzu porcelanowym przez 20h. Ponadto, dla celów syntezy BTF z prostych tlenków zastosowano proces wysokoenergetycznego mielenia w młynie wibracyjnym typu SPEX 8000 CertiPrep Mixer/Mill. Czas mielenia w atmosferze ochronnej argonu wynosił 1, 3, 5 oraz 10 godzin (w pracy oznaczono odpowiednio jako 1h, 3h, 5h oraz 10h). Zastosowano stalowe kule i pojemniki, a stosunek masy kul do masy proszku wynosił 5:1.

Kolejnym etapami zaprojektowanej technologii było jednoosiowe prasowanie na gorąco oraz spiekanie swobodne, poprzedzone pastylkowaniem na zimno, następnie syntezą oraz ich późniejsze rozdrabnianie w moździerzu. W przypadku ceramiki otrzymanej z substratów po wysokoenergetycznym procesie mielenia pominięto proces wstępnej syntezy oraz ponownego rozdrabniania zsyntezowanego materiału ze względu na dużą dyspersję proszku uzyskaną w trakcie mielenia. Szczegóły zabiegów technologicznych pastylkowania, spiekania oraz prasowania na gorąco zostaną omówione w kolejnych rozdziałach niniejszej dysertacji.

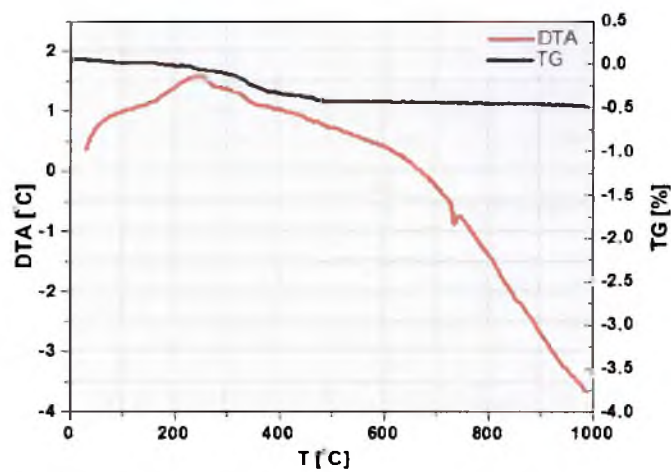
Ze względu na konieczność odpowiedniego przygotowania próbek do badań właściwości elektrycznych, materiał po spiekaniu lub prasowaniu na gorąco w celu otrzymania powierzchni równoległościennych został zeszlifowany i wypolerowany. Tak przygotowane pastylki o średnicy 10 mm i grubości 1 mm poddano piętnastominutowemu odprężaniu w temperaturze 650°C w celu usunięcia powstałych podczas szlifowania naprężeń. Na tak przygotowany materiał naniesiono platynowe elektrody (Rys. 18).

### **3.3.1. Charakterystyka materiału proszkowego**

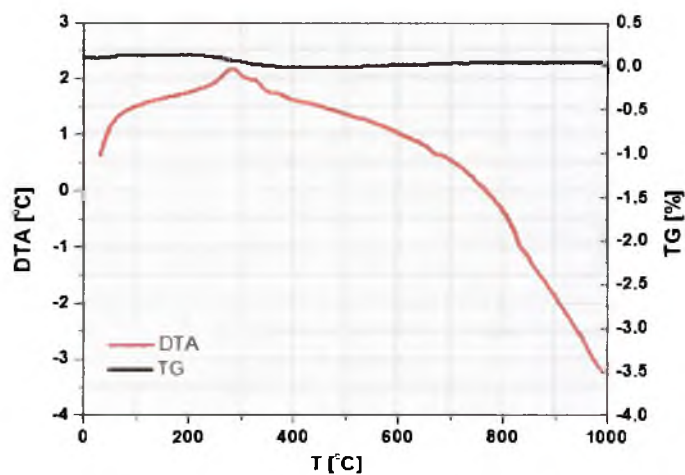
Ze względu na interesujące zjawiska oraz wyniki zachodzące przy przygotowaniu substratów podczas wysokoenergetycznego mielenia, przedstawiono rezultaty badań na tak otrzymanych proszkach [133].

Na rysunkach 19 - 24 przedstawiono wyniki badań DTA i TG dla substratów rozdrabnianych ręcznie w moździerzu porcelanowym (Rys. 19, 20) oraz wstępnie mielonych przez 1, 3, 5 oraz 10 godzin (Rys. 21 - 24). Za temperaturę syntezy wybrano tę temperaturę, powyżej której nie występują piki egzo- i endotermiczne na krzywej DTA. Niezależnie od sposobu rozdrabniania materiału wyjściowego na krzywej DTA w zakresie temperatur 250 – 450°C pojawiają się piki egzotermiczne i endotermiczne. Najprawdopodobniej związane są one z nukleacją ziarna. Na rys. 19 zaobserwowano

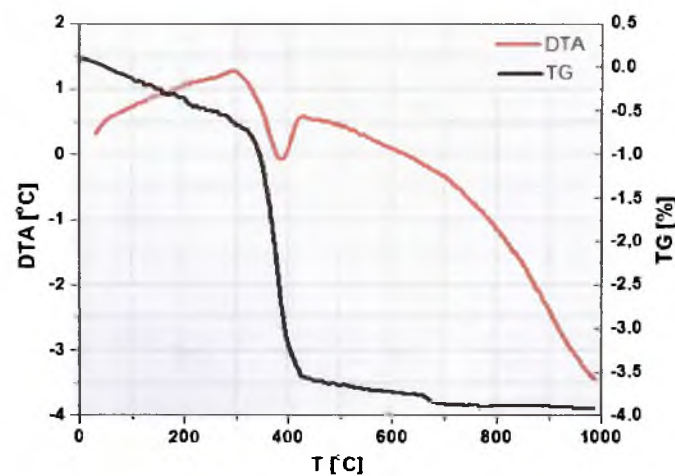
występowanie piku endotermicznego w temperaturze 750°C. Najprawdopodobniej związany jest on z przemianą fazową z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej, co potwierdziły późniejsze badania właściwości dielektrycznych.



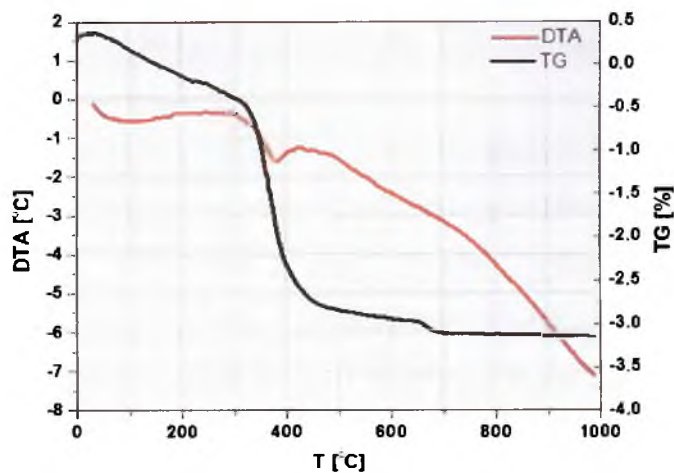
Rys. 19. Wyniki badań DTA i TG dla mieszaniny prostych tlenków



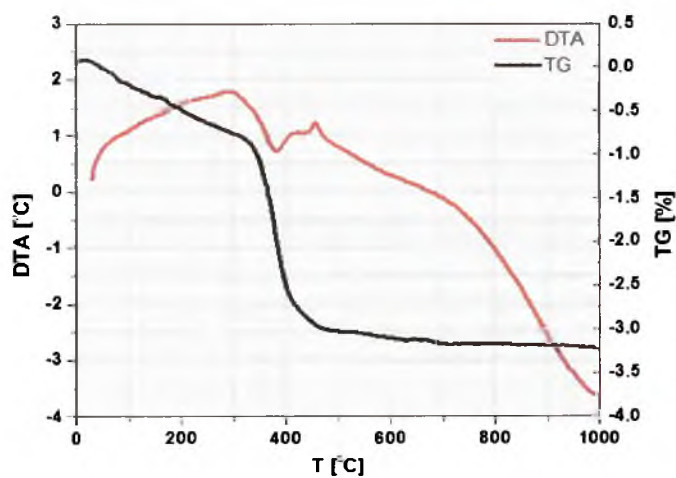
Rys.20. Wyniki badań DTA i TG dla mieszaniny złożonych tlenków



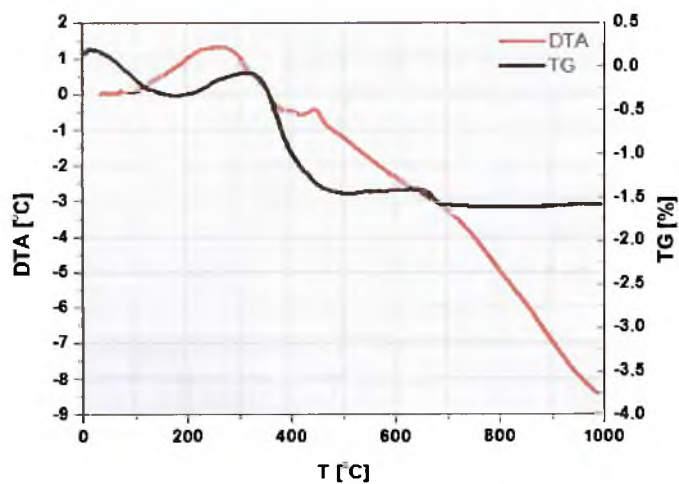
Rys. 21. Wyniki badań DTA i TG dla substratów wstępnie mielonych przez 1 godzinę [152]



Rys. 22. Wyniki badań DTA i TG dla substratów wstępnie mielonych przez 3 godziny [152]



Rys. 23. Wyniki badań DTA i TG dla substratów wstępnie mielonych przez 5 godzin [152]

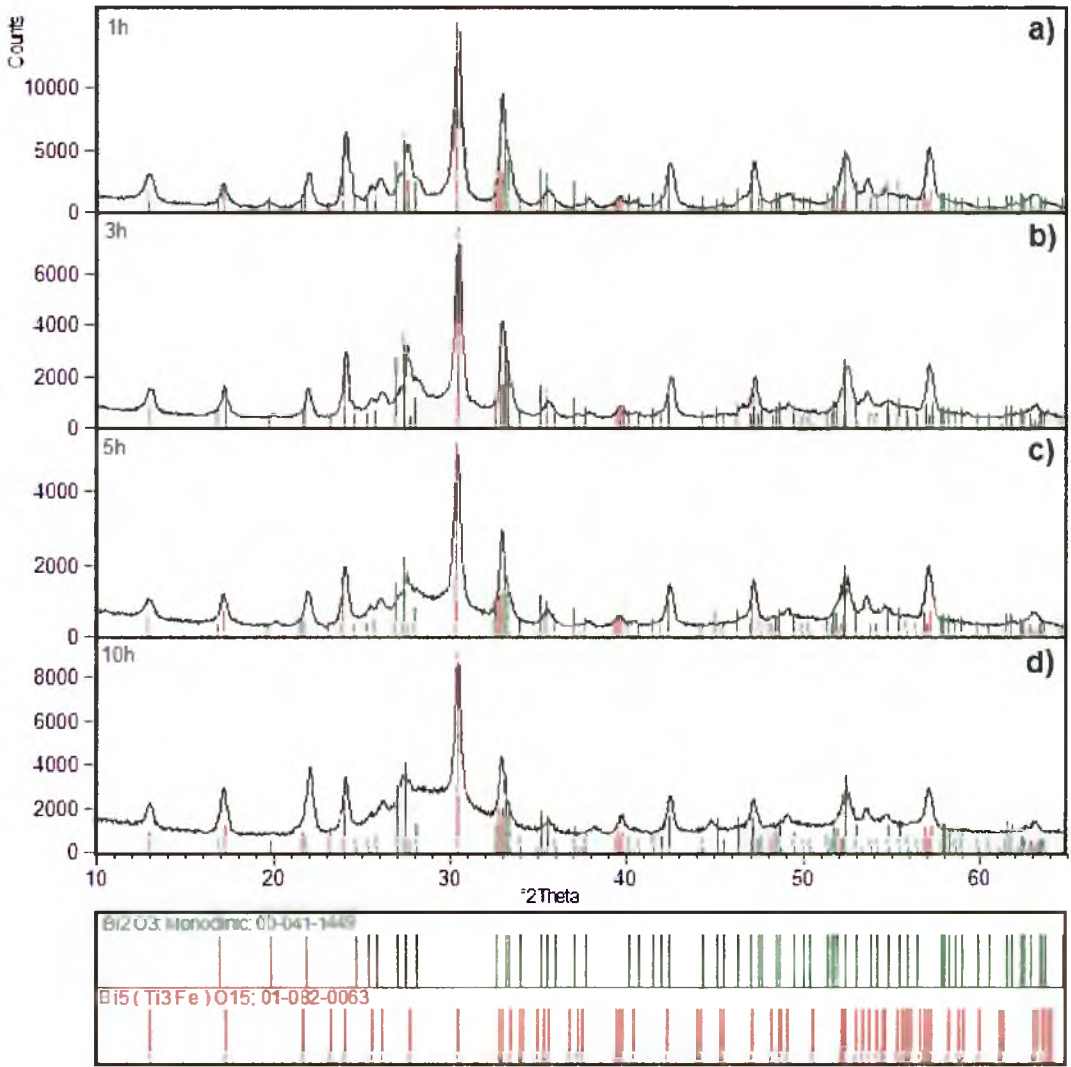


Rys. 24. Wyniki badań DTA i TG dla substratów wstępnie mielonych przez 10 godzin [152]



Zmiany masy obserwowane na krzywej TG związane są z wyparowaniem wody oraz związków higroskopijnych. Dla badanej ceramiki zawierają się one w przedziale do 4% w całym zakresie temperaturowym.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów na dyfraktometrze Philips X'Pert wykonano dyfraktogramy przedstawiające zależność natężenia promieniowania rentgenowskiego w funkcji kąta  $2\theta$ . Jakościowa analiza fazowa wykazała, że już podczas jednogodzinnego wysokoenergetycznego mielenia zachodzi mechaniczna synteza i tworzy się faza  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (ICDD PDF 82-0063). Ponadto stwierdzono obecność prekursora  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ICDD PDF 41-1449). Nie stwierdzono metodą analizy rentgenowskiej występowania pozostałych substratów ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ ) wchodzących w skład naważki przygotowanej do procesu mielenia (Rys. 25).



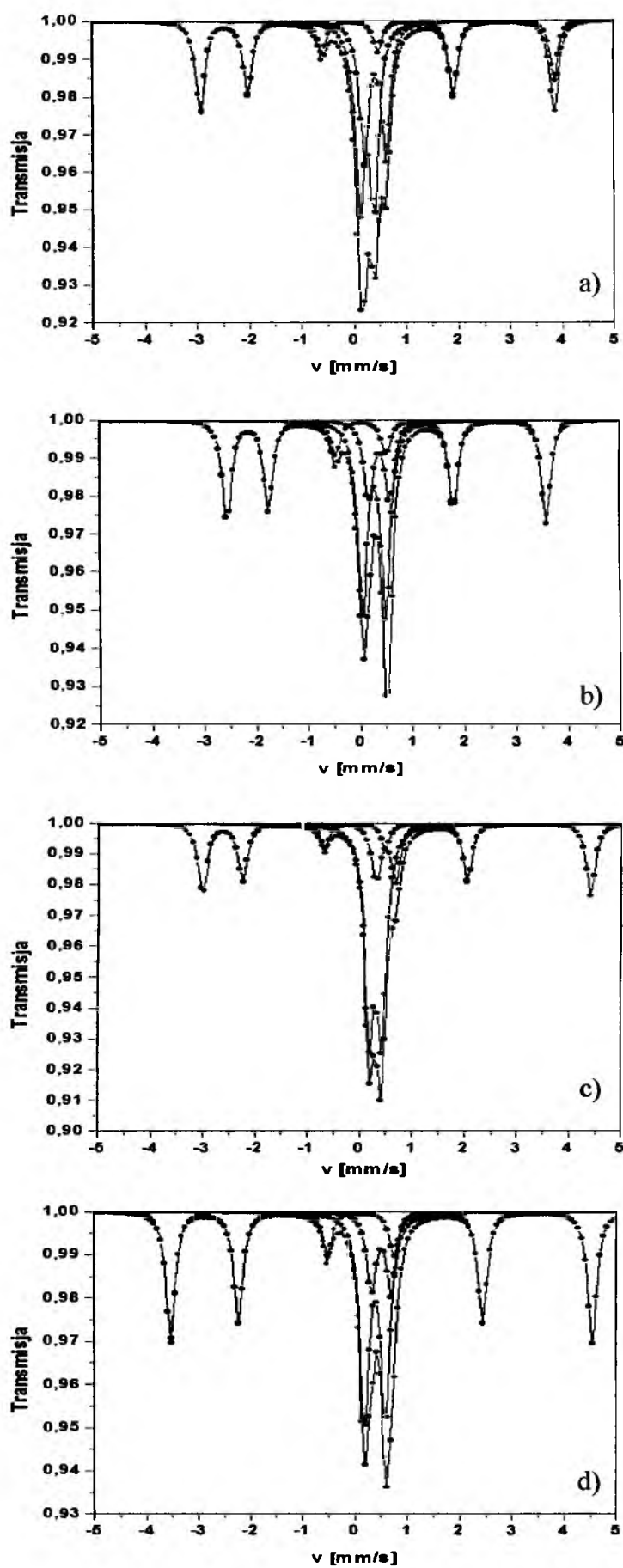
**Rys. 25.** Dyfraktogramy dla substratów mielonych a) 1, b) 3 c) 5 oraz d) 10 godzin [133, 152]

Kinetyka tworzenia się pożądaney fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  podczas wysokoenergetycznego mielenia została potwierdzona przy użyciu spektroskopii Mössbauera (Rys. 26). W tabeli 8 zestawiono wartości parametrów nadsubtelnych charakteryzujących poszczególne składowe uzyskane w procesie obliczeń na podstawie eksperymentalnych widm otrzymanych dla materiału z substratów po wysokoenergetycznym mieleniu. Zawartość fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  wynosi odpowiednio: 35,0%; 41,1%; 49,0% i 51,1 % dla próbek mielonych 1, 3, 5 oraz 10 godzin. Ponadto spektroskopia Mössbauera ujawnia obecność hematytu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz tlenku bizmutu wzbogaconego w żelazo ( $(\text{Bi,Fe})_2\text{O}_3$ ).

**Tabela 8.** Zestawienie wartości parametrów nadsubtelnych dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z substratów po wysokoenergetycznym mieleniu [133, 152]

Próbka	Składowa	$B_{\text{hf}}$ [T] ± 0,3	IS [mm/s] ± 0,02 (mm/s)	QS [mm/s] ± 0,02 (mm/s)	A [%] ± 0,1 (%)
1h mielenia (TS)	$Z_1$	20,8	0,25	0,27	35,0
	$Z_2$		0,41	0,43	26,1
	$Z_3$		0,34	0,39	39,3
3h mielenia (TS)	$Z_1$	19,3	0,27	0,26	41,1
	$Z_2$		0,37	0,40	15,0
	$Z_3$		0,27	0,45	37,9
5h mielenia (TS)	$Z_1$	22,7	0,29	0,27	49,0
	$Z_2$		0,35	0,39	13,2
	$Z_3$		0,29	0,41	37,8
10h mielenia (TS)	$Z_1$	25,0	0,29	0,23	51,1
	$Z_2$		0,49	0,37	13,0
	$Z_3$		0,38	0,43	35,9

Materiał uzyskany w procesie wysokoenergetycznego mielenia opisano trzema składowymi magnetycznymi  $\text{Fe}^{3+}$  sekstetem Zeemanowskim ( $Z_1$ ) oraz dwoma dubletami  $Z_2$  i  $Z_3$  (Rys. 26). Sekstet zeemanowski odpowiada fazie  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , natomiast składowe  $Z_2$  i  $Z_3$  odnoszą się do dwóch różnych faz: nanokrystalicznego hematytu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz tlenku bizmutu wzbogaconego w żelazo ( $(\text{Bi,Fe})_2\text{O}_3$ )).



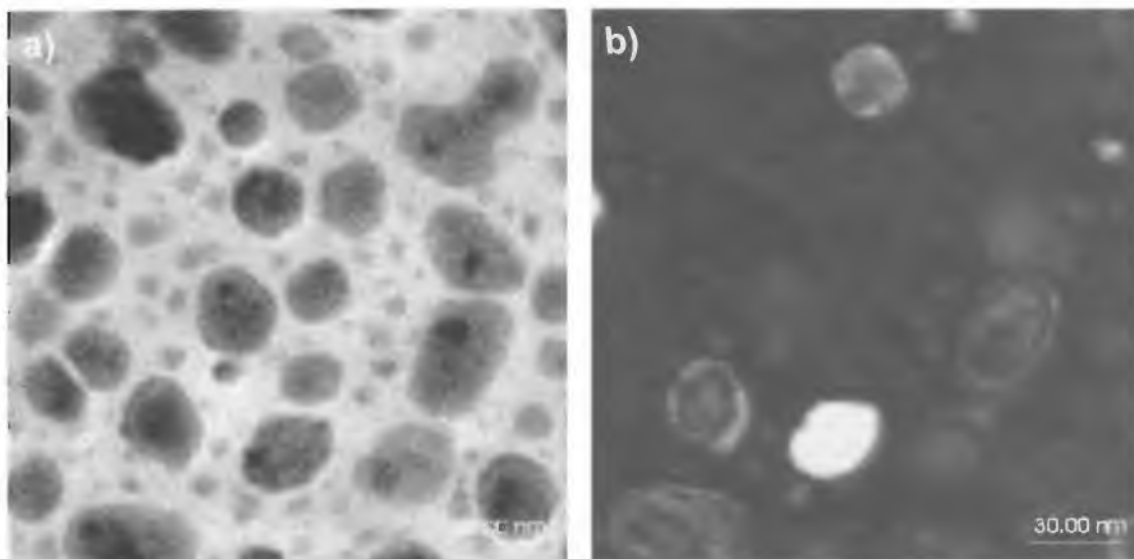
Rys. 26. Wyniki badań metodą TS dla substratów mielonych a) 1, b) 3 c) 5 oraz d) 10 godzin [133, 152]

Składowe  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  wyraźnie różnią się wartością przesunięcia izomerycznego, które jest miarą chemicznego otoczenia atomu Fe (rozdział 3.2.3.). Wysokoenergetyczne mielenie powoduje wzrost wartości nadsubtelnego pola magnetycznego średnio od wartości 20,8 T dla 1h mielenia do 25 T dla 10h mielenia (Tabela 8). Taki wzrost wartości nadsubtelnego pola magnetycznego spowodowany jest redystrybucją atomów żelaza w warstwie perowskitowej (wzrost koncentracji żelaza), o czym świadczą pozostałe wartości parametrów nadsubtelnych m.in. przesunięcia izomerycznego oraz rozszczepienia kwadrupolowego (tabela 8).

Wysoka wartość przesunięcia izomerycznego IS charakterystyczna dla składowej  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  świadczy o występowaniu w tej warstwie oprócz atomów Fe, również atomów Ti. Natomiast wysokie wartości QS obliczone dla tych składowych wyraźnie wskazują na zaburzenia w jednorodnym układzie pierwiastków.

Charakter wyznaczonych wartości powodowany jest procesem rozporządkowania warstw bizmutowo - tlenowych i perowskitowej na skutek procesu wysokoenergetycznego mielenia, który prowadzi także do wydzielenia się dodatkowej fazy zawierającej atomy żelaza ((Bi,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Szczegółowa analiza dyfraktogramów dla próbek po mieleniu 1, 3, 5 i 10 godzin wykazała poszerzanie refleksów dyfrakcyjnych, co może świadczyć o nanokrystalicznym charakterze materiału. Wielkość krystalitów i zniekształceń sieciowych oszacowano metodą Williamsona-Halla. Wartości szerokości połówkowej refleksów zastosowane w tej metodzie wyznaczono metodą Toraya, analizując niezależnie profile poszczególnych linii dyfrakcyjnych. Wyznaczone średnie wielkości ( $D$ ) krystalitów dla próbek po jedno-, trzy-, pięcio- oraz dziesięć godzinowym mieleniu pochodząca od fazy Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub> wynosiły odpowiednio: 18; 18; 20 i 23nm, a średnie zniekształcenia sieciowe ( $\langle \Delta a/a \rangle$ ) odpowiednio: 0,18%; 0,17%, 0,15% i 0,11%. Niewielki wzrost wielkości krystalitów fazy Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub> w miarę zwiększania czasu mielenia, przy równocześnie niewielkim obniżeniu zniekształceń sieciowych może być spowodowany podwyższeniem temperatury podczas dłuższego mielenia i tym samym częściowym odprężaniu proszku. Otrzymane metodami rentgenowskimi wartości wielkości krystalitów zostały zweryfikowane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (Rys. 27).



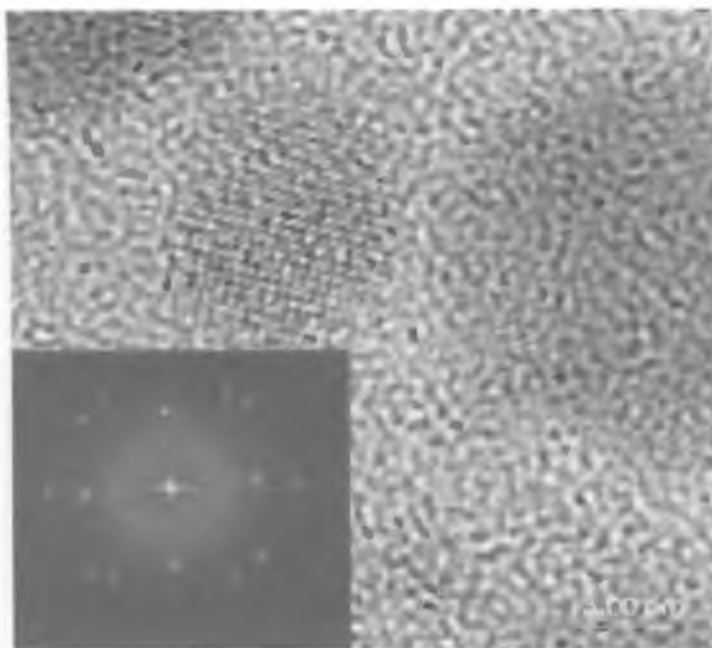
Rys. 27. Obrazy TEM dla próbki po 10 godzinach mielenia zarejestrowane a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu [133]

W wyniku przeprowadzonych pomiarów na obrazach w jasnym (Rys. 27a) i ciemnym polu (Rys. 27b) stwierdzono, iż rozmiar krystalitów nanokrystalicznej fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  mieści się w zakresie 10÷30 nm, przy czym największą ich ilość odnotowano w zakresie 20÷25 nm.

Dalsze analizy wykazały, że dla próbek po 5 i 10 godzinach mielenia, obok faz krystalicznych w materiale obecna jest faza amorficzna, o czym świadczy charakterystyczne dla faz amorficznych szerokie halo przy kątach  $2\theta$  wynoszących odpowiednio  $29^\circ$  i  $50^\circ$ . Obecność fazy amorficznej potwierdzają obrazy oraz elektronogramy otrzymane z wykorzystaniem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM) (Rys. 28).

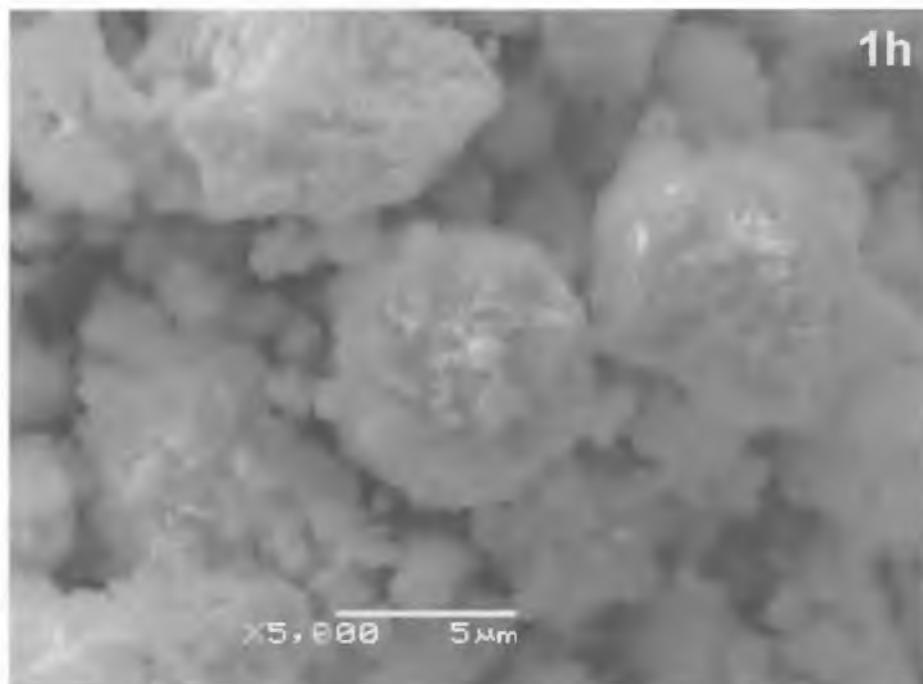
Wysokorozdzielcze obrazy ujawniają nanometryczne cząstki znajdujące się w amorficznej osnowie. Załączony do rys. 28 elektronogram wyraźnie pokazuje charakterystyczny dla faz amorficznych pierścień, jak również dyfrakcje typową dla materiałów krystalicznych.

Wzrost wielkości krystalitów oraz obniżenie zniekształceń sieciowych obserwowane dla fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  podczas wysokoenergetycznego mielenia pozwala przypuszczać, że proces amorfizacji zachodzi głównie dla faz tlenkowych w postaci substratów.

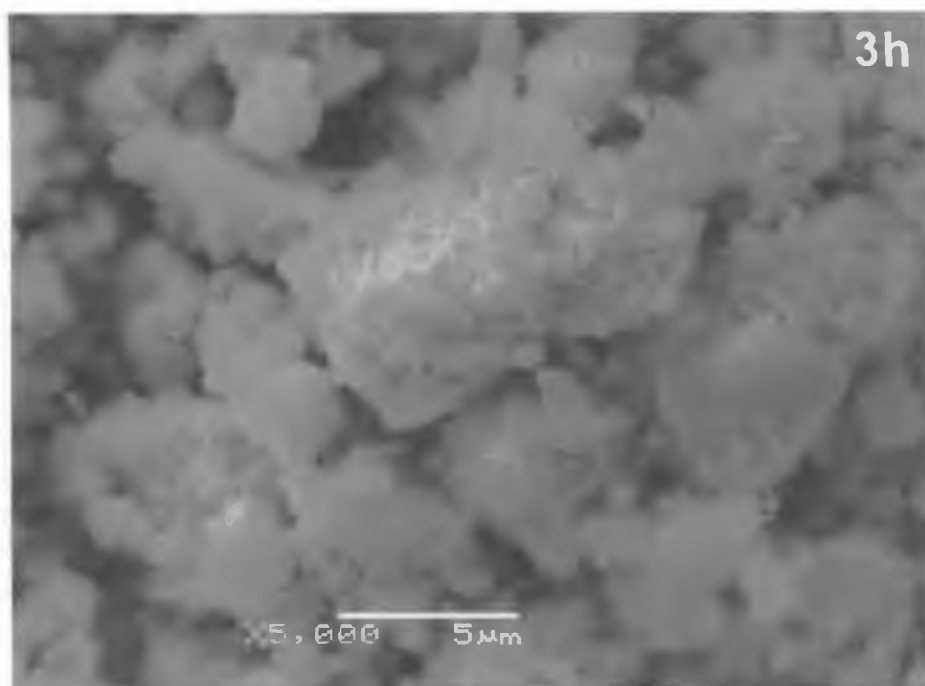


**Rys. 28.** Wysokorozdzielczy (HRTEM) obraz otrzymany dla próbki po 10 godzinach mielenia wraz z elektronogramem [133]

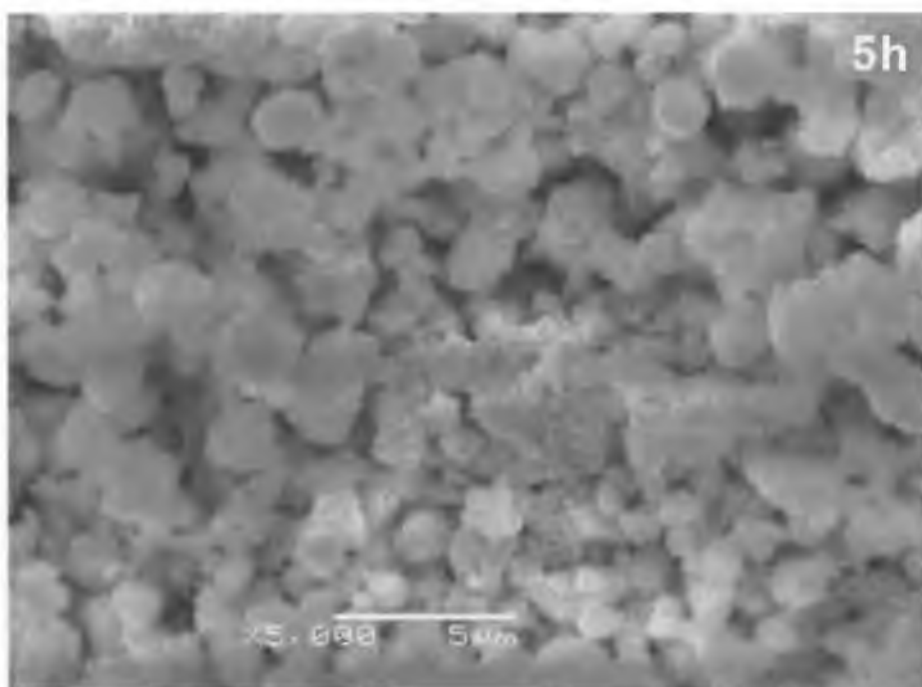
Na rysunkach 29-32 przedstawiono obrazy uzyskane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej dla substratów (mieszanina  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) przygotowanych do swobodnego spiekania poddanych procesowi wysokoenergetycznego mielenia w czasie 1, 3, 5 oraz 10 godzin.



**Rys. 29.** Morfologia substratów mielonych 1 godzinę [133]



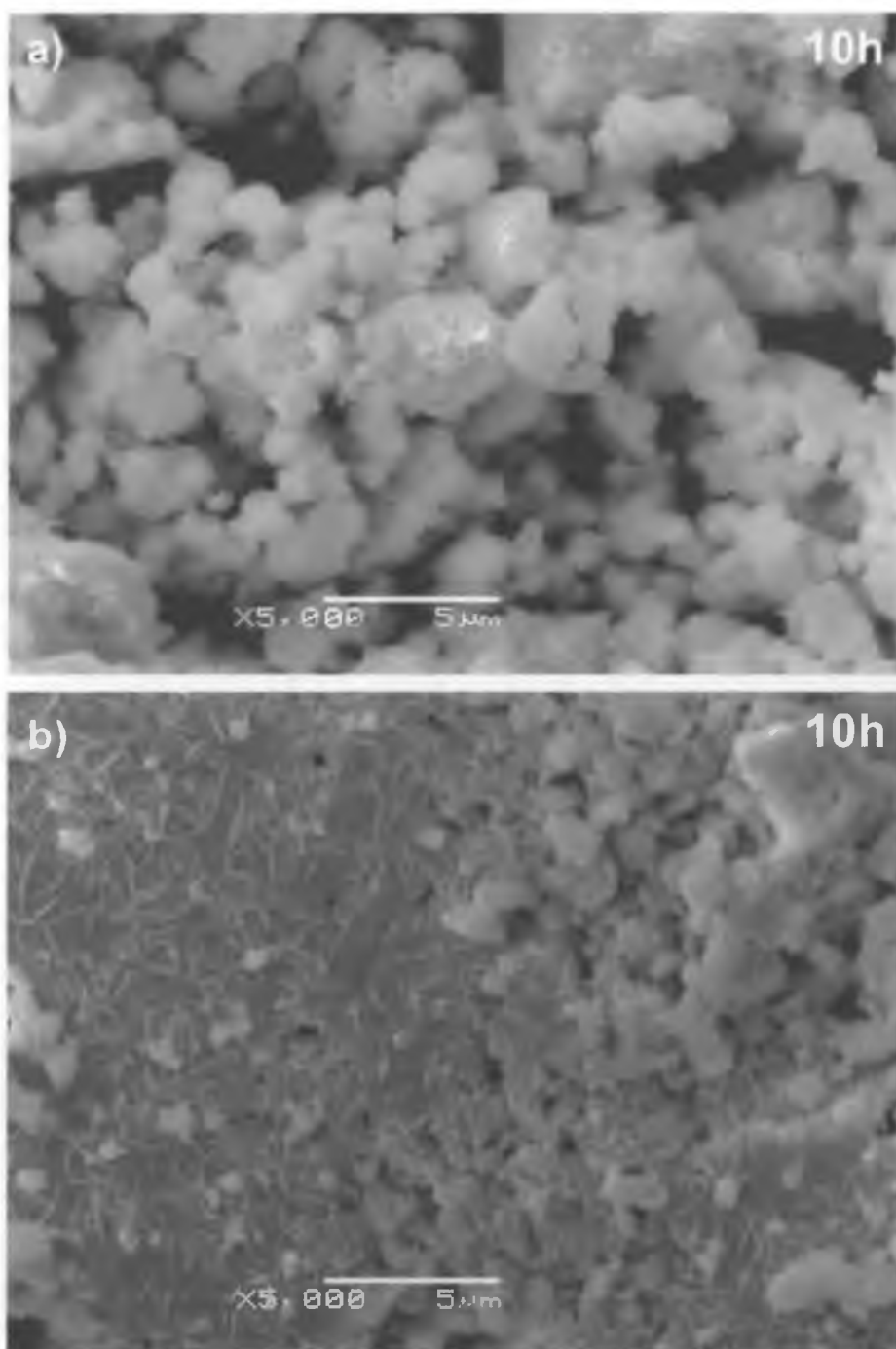
**Rys. 30.** Morfologia substratów mielonych 3 godziny



**Rys. 31.** Morfologia substratów mielonych 5 godzin

Zdjęcia SEM ujawniają wzrost dyspersji proszków wraz ze wzrostem czasu mielenia. Widoczne na obrazach ziarna posiadają budowę rozgałęzioną, raczej luźną strukturę szkieletową. Obserwacja morfologii analizowanych proszków po jednej i trzech godzinach mielenia (Rys. 29 i 30) pokazuje cząstki o nieregularnych kształtach oraz ich zróżnicowaną wielkość mieszczącą się w zakresie 1-5  $\mu\text{m}$ , przy czym udział większych

cząstek jest przeważający. Na kolejnych zdjęciach otrzymanych dla substratów mielonych 5 oraz 10 godzin (Rys. 31 i 32 a) ujawnia się coraz drobniejsza morfologia, a średnia wielkość cząstek waha się w zakresie 1-2  $\mu\text{m}$ . Uzyskane wyniki wskazują, iż proces mielenia powoduje wzrost dyspersji w analizowanym materiale i pozwala na otrzymanie proszku o zbliżonych wielkościach ziaren, co powinno korzystnie wpłynąć na gęstość finalnego produktu w postaci ceramiki po spiekaniu.



**Rys. 32.** Morfologia substratów mielonych 10 godzin [133]



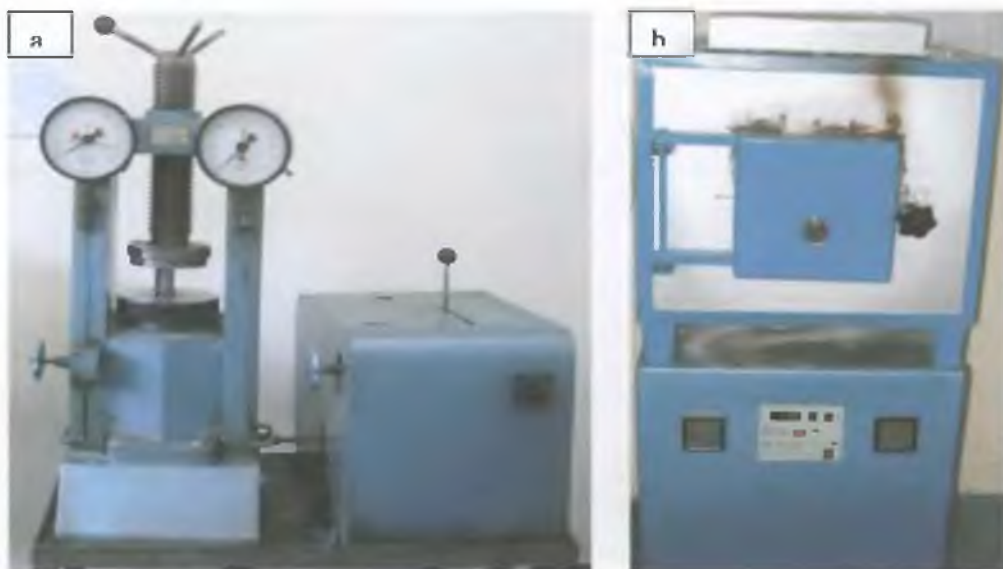
Kolejne obrazy SEM otrzymane dla próbki 10h (Rys. 32 b) ujawniają niekorzystne zjawisko będące wynikiem procesu mielenia. Obok pojedynczych ziaren drobnodispersyjnego proszku stwierdzono występowanie nielicznych, pozbijanych w trakcie mielenia konglomeratów. Ich występowanie może niekorzystnie wpływać na jednorodność finalnych materiałów ceramicznych pod względem składu fazowego i chemicznego ze względu na prawdopodobieństwo tworzenia się heterogenicznych chemicznie ziaren.

Mając na uwadze założenie, że zadaniem niniejszej dysertacji jest opracowanie technologii otrzymania ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  stwierdzono, że istnieje możliwość częściowej mechanicznej syntezy nanokrystalicznej fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , jak również spreparowanie proszku o wysokiej dyspersji do etapu prasowania oraz dalszych obróbek termicznych. Zabieg ten powinien pozwolić na otrzymanie finalnie jednofazowej ceramiki o wysokiej gęstości oraz wyeliminowanie mikropor.

### 3.4. Zagęszczanie i spiekanie proszków ceramicznych

#### 3.4.1. Proces pastylkowania na zimno i spiekania swobodnego

Następnym etapem zaprojektowanej technologii ceramicznej było zagęszczanie na zimno i pastylkowanie proszków przed ich spiekaniem. Zagęszczanie każdego z przygotowanych substratów BLPO przeprowadzono w stalowej matrycy o średnicy  $\varnothing = 0,01 \text{ m}$  metodą jednostronnego jednoosiowego pastylkowania na zimno pod prasą hydrauliczną (Rys. 33 a).



Rys. 33. Wygląd zewnętrzny a) Prasy hydraulicznej do pastylkowania na zimno, b) pieca do spiekania swobodnego

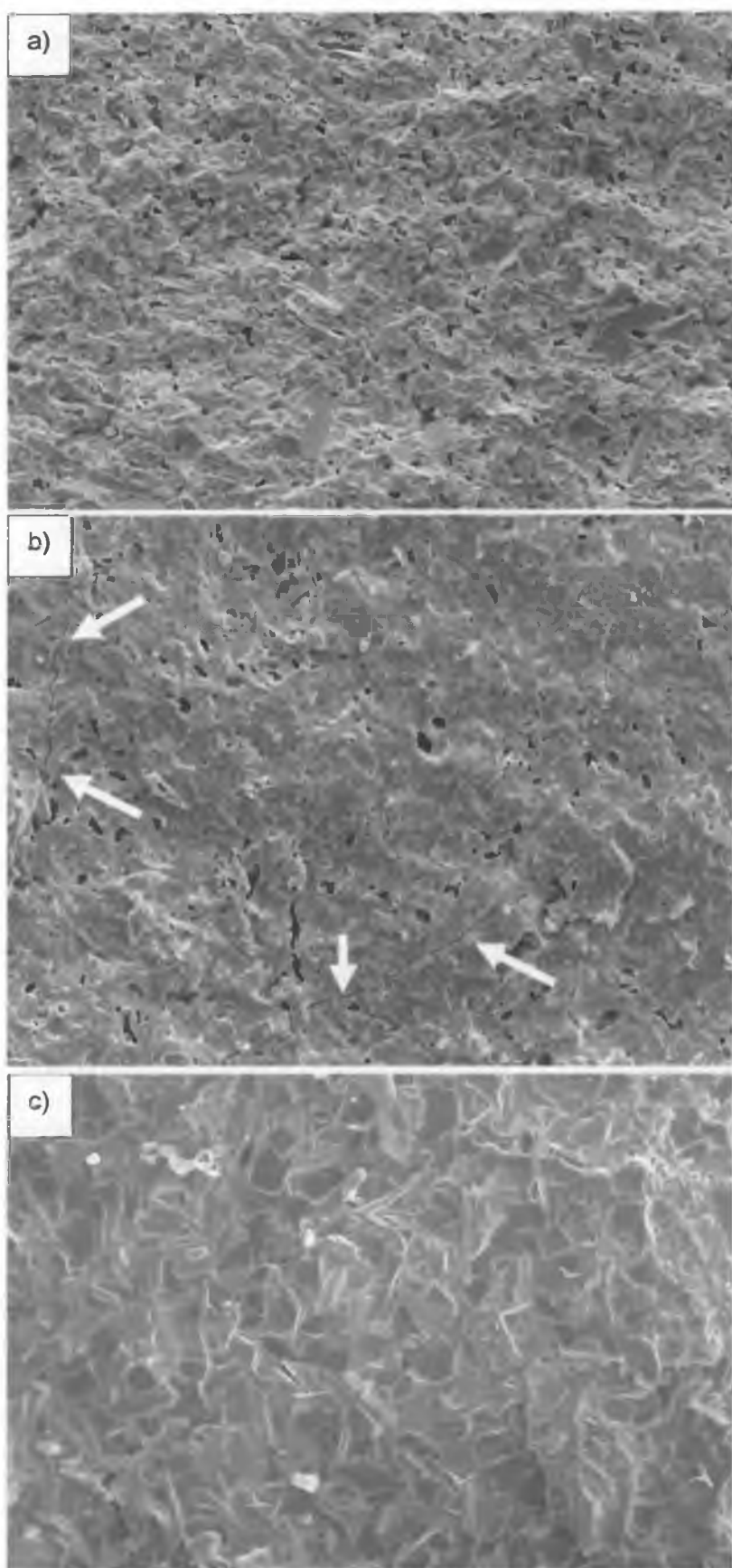
Jednakowe porcje proszku wymieszanego ręcznie lub w młynku umieszczono w matrycy, a następnie poddano prasowaniu w prasie hydraulicznej. W ten sposób otrzymano sprasowane pastylki jako wsad do dalszej obróbki termicznej. Ciśnienie prasowania  $c_p$  dobrano na podstawie analizy wyników SEM przełomów wyprasek zagęszczanych przy różnych jego wartościach  $c_p = 150, 200$  i  $250$  MPa. Zbyt słabe sprasowanie pastylek wsadu może uniemożliwiać prawidłowy przebieg reakcji chemicznych w fazie stałej w skutek małej powierzchni styku ziaren. Natomiast zbyt silne sprasowanie pastylek wsadu może prowadzić do powstania różnych defektów, pęknięć, które mogą obniżać jakość i wytrzymałość mechaniczną ceramiki. Po przeprowadzeniu badań stwierdzono, że optymalne ciśnienie prasowania powinno wynosić  $200$  MPa. Na rys. 34 pokazano przykładowe morfologie materiału po spieku, gdzie do prasowania użyto za niskiego ciśnienia  $c_p = 150$  MPa (Rys. 34 a), za dużego ciśnienia  $c_p = 250$  MPa (Rys. 34 b) (widoczne wyraźne pęknięcia, zaznaczone dodatkowo strzałkami) oraz dla optymalnego ciśnienia  $c_p = 200$  MPa (Rys. 34 c).

Sprasowane pastylki wsadu ustawiono jedna na drugiej przysypując je podsypką  $Al_2O_3$ , aby zapobiec niekontrolowanej reakcji chemicznej badanego materiału z otoczeniem, a następnie umieszczono w komorze pieca (Rys. 33b). Spiekanie polega na podwyższaniu temperatury do wartości optymalnej dla danej ceramiki, stabilizacji przez odpowiedni czas (zależny od rodzaju spieku) w maksymalnej zadanej temperaturze oraz na powolnym ochładzaniu wsadu [138, 139]. W tabeli 9 zestawiono warunki syntezy ceramiki typu BLPO.

**Tabela 9.** Warunki syntezy BLPO [115, 117, 129].

Związek		Temperatura syntezy [°C]	Temperatura pierwszego spieku [°C]	Temperatura drugiego spieku [°C]	Czas [h]
Proste tlenki	BTF	800	1040	1040	5
	BTF 1h	—	1040	—	5
	BTF 3h	—	1040	—	5
	BTF 5h	—	1040	—	5
	BTF 10h	—	1040	—	5
BTO		800	1140	1140	5
BFO		800	900	900	5
BTF		800	1040	1040	5

Poszczególne etapy syntezy decydują o wytrzymałości mechanicznej, porowatości, gęstości a także parametrach elektrycznych ceramiki.



**Rys. 34.** Obrazy SEM dla materiału sprasowanego pod a) zbyt małym ciśnieniem, b) zbyt dużym ciśnieniem oraz c) pod optymalnym ciśnieniem

Najczęściej jakość ceramiki otrzymanej po jednym spieku jest bardzo słaba. Charakteryzuje ją duże naprężenie mechaniczne, znaczna porowatość. Procesy spiekania powtórzono, więc dwu lub trzykrotnie. Po ochłodzeniu dokładnie kruszono pastylki, rozdrabniano do postaci proszku, prasowano i spiekano po raz kolejny. Wielokrotne spiekanie ma na celu poprawienie jakości ceramiki.

### **3.4.2. Proces jednoosiowego prasowania na gorąco**

Inną metodą spiekania, stosowaną w niniejszej dysertacji było jednoosiowe prasowanie na gorąco. Gorącym prasowaniem nazywamy proces jednoczesnego prasowania i spiekania materiałów.

Zalety metody jednoosiowego prasowania na gorąco są następujące [139]:

- możliwość uzyskania ceramiki o dużej gęstości;
- zastosowanie ciśnienia zewnętrznego w wysokiej temperaturze spieku ułatwia kontakt między ziarnami, a tym samym przyspiesza dyfuzję, w porównaniu ze spiekaniem swobodnym co powoduje, że temperatura spiekania obniża się a czas ulega znacznemu skróceniu;
- odpowiednio dobrane warunki spiekania pozwalają uzyskać ceramikę drobno i gruboziarnistą;
- pozwala na otrzymanie efektu uprzywilejowanej orientacji tzw. tekstury prasowania, polegającym na częściowym uporządkowaniu orientacji krystalograficznej poszczególnych ziaren ceramiki względem kierunku prasowania;
- wystarczy jeden proces spiekania w celu uzyskania dobrej jakości produktu końcowego.

Gorące prasowanie przeprowadzono z wykorzystaniem stanowisku typu *USSK-1*, firmy SCTB, „PIEZOPRIBOR”, które stanowi połączenie pieca z regulowaną temperaturą wnętrza oraz układu prasowania (Rys. 35). Wsad obsypuje się podsypką. Stosowanie podsypki jest ważne gdyż ciśnienie przekazywane przez sworznie za pośrednictwem podsypki na wsad jest quasihydrostatyczne. Dźwigniowy układ przekazywania nacisku ma tę zaletę, że ciśnienie przez cały czas spiekania wykazuje

identyczną wartość, niezależnie od procesów rozszerzalności cieplnej lub skurczu wsadu w różnych temperaturach. Ciśnienie reguluje się liczbą ciężarków. Komora takiego pieca posiada małą średnicę, co pozwala optymalnie wykorzystać moc spirali grzejnej.



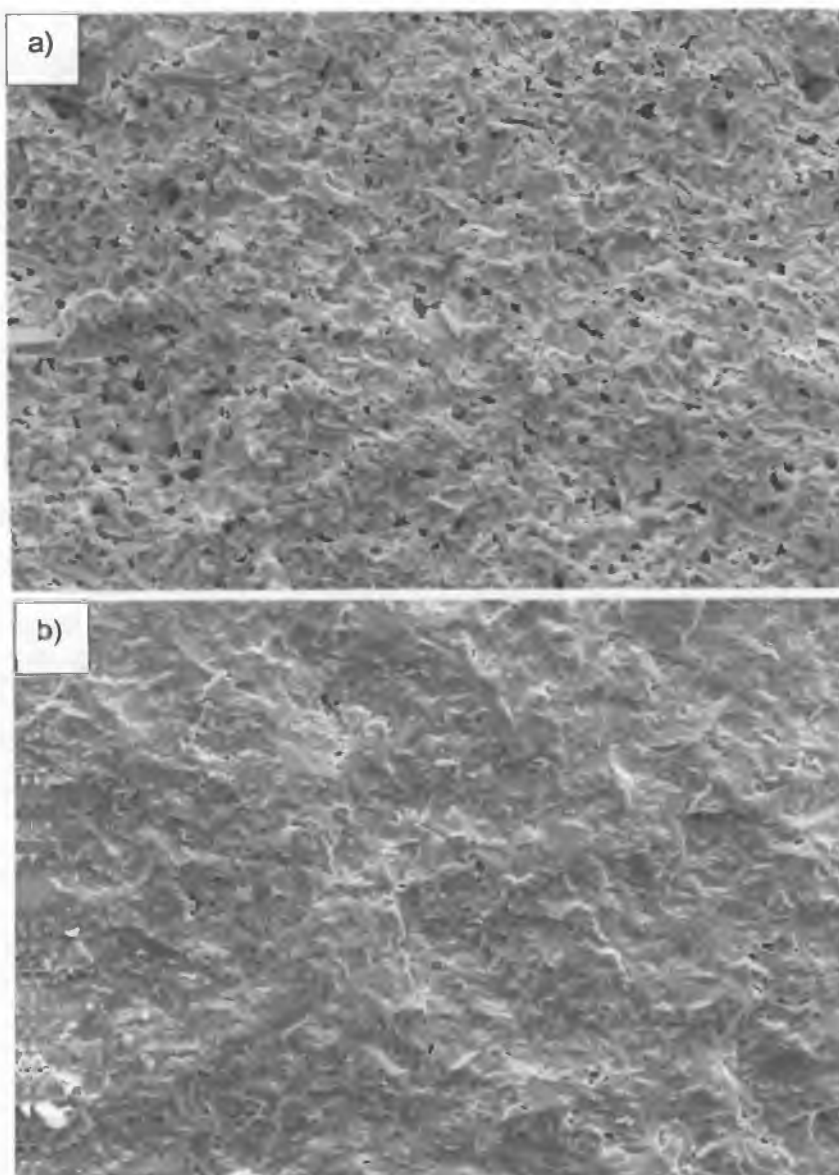
Rys. 35. Wygląd zewnętrzny stanowiska do jednoosiowego prasowania na gorąco

Natomiast wadą tej metody jest możliwość spiekania w jednym cyklu tylko jednej próbki. Podobnie jak w przypadku pastylkowania na zimno dobrano ciśnienie prasowania w oparciu o obrazy SEM uzyskane dla przełomów wyprasek zagęszczanych przy różnych wartościach ciśnienia prasowania  $c_p = 2,5$  oraz 5 MPa. Stwierdzono, że ciśnienie 2,5 MPa jest za niskie do otrzymania dobrze zagęszczonej ceramiki, co objawiało się występowaniem licznych por (Rys. 36 a). Natomiast ciśnienie prasowania na gorąco wynoszące 5 MPa pozwoliło na uzyskanie dobrze zagęszczonej nieporowatej ceramiki (Rys. 36 b).

Warunki jednoosiowego prasowania na gorąco dla badanych próbek ceramicznych zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Zestawienie warunków jednoosiowego prasowania na gorąco [131]

Związek	Temperatura [°C]	Ciśnienie [MPa]	Czas [h]
BTF z prostych tlenków	950	5	1
BTF ze złożonych tlenków	950	5	1



**Rys. 36.** Obrazy SEM dla materiału uzyskanego metodą prasowania na gorąco w wyniku działania a) za niskiego ciśnienia (2,5 MPa) oraz b) optymalnego ciśnienia (5 MPa)

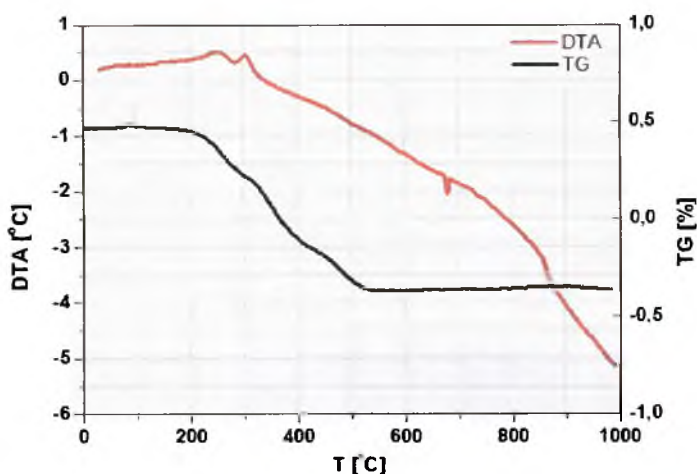
Materiał badań otrzymany zarówno przy pomocy jednoosiowego prasowania na gorąco, jak również spiekania swobodnego zarówno poddano badaniom strukturalnym oraz dielektrycznym. Analizie i opisowi poddano również substraty w postaci złożonych tlenków ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ), użyte do otrzymania materiału ceramicznego w postaci BTF. Proces otrzymywania wspomnianych złożonych tlenków przeprowadzono według opisu podanego w rozdziale dotyczącym technologii otrzymywania ceramiki typu BLPO.

### 3.5. Wyniki badań dla złożonych tlenków służących do syntezy ceramiki BTF

#### 3.5.1. Wyniki badań dla ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Na rys. 37 przedstawiono wyniki badań DTA i TG dla mieszaniny tlenków ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) służących do syntezy ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Na krzywej derywatograficznej w okolicy temperatury  $300^\circ\text{C}$  pojawiają się piki endotermiczne, związane są one prawdopodobnie z porządkowaniem związku oraz krystalizacją. Na rys. 37 obserwujemy także występowanie piku endotermicznego w temperaturze  $675^\circ\text{C}$ , najprawdopodobniej związanego z przemianą fazową ferroelektryk-paraelektryk zachodzącą w tej temperaturze.

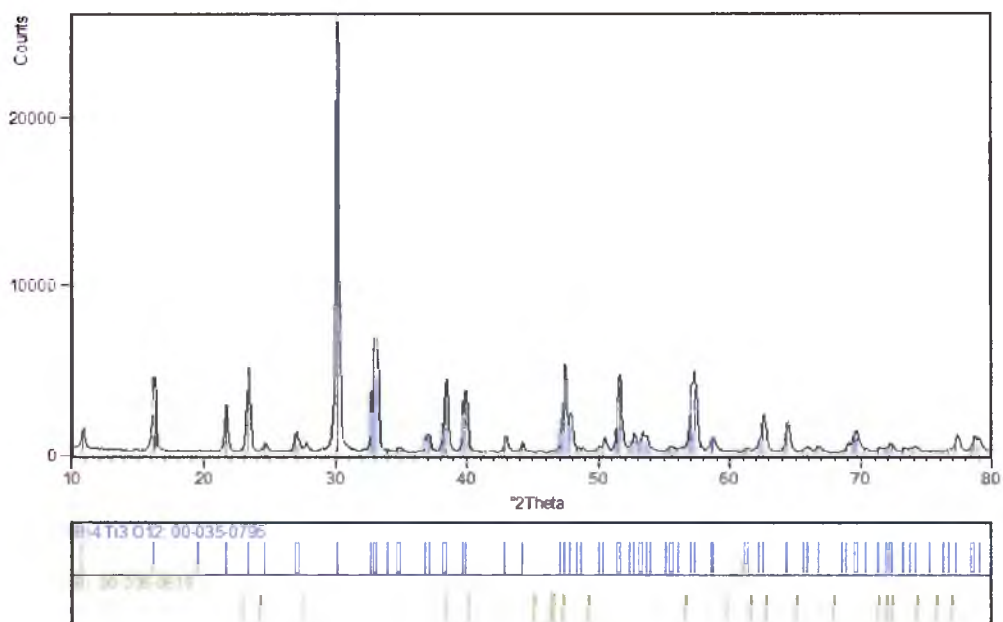
Zmiany masy na krzywej TG związane są z wyparowaniem wody oraz związków higroskopijnych, dla badanej ceramiki nie przekraczają one 1%.



Rys. 37. Wyniki badań DTA i TG dla mieszaniny tlenków ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) służących do syntezy ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  po 20 h ucierania ręcznego [151]

Jakościowa analiza fazowa pierwszego substratu do otrzymania ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ze złożonych tlenków przeprowadzona przy użyciu metod rentgenowskich (Rys. 38) wykazała, że materiał jest dwufazowy, zawierający fazy:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ICDD PDF 35-0795) oraz Bi (ICDD PDF 05-0519).





**Rys. 38.** Dyfraktogramy dla ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Udział wagowy tytanianu bizmutu oraz czystego bizmutu wyznaczony przy użyciu metody Rietvela wynosił odpowiednio 98,9 %wag oraz 1,1 %wag. Czysty bizmut jest pozostałością w procesie syntezy

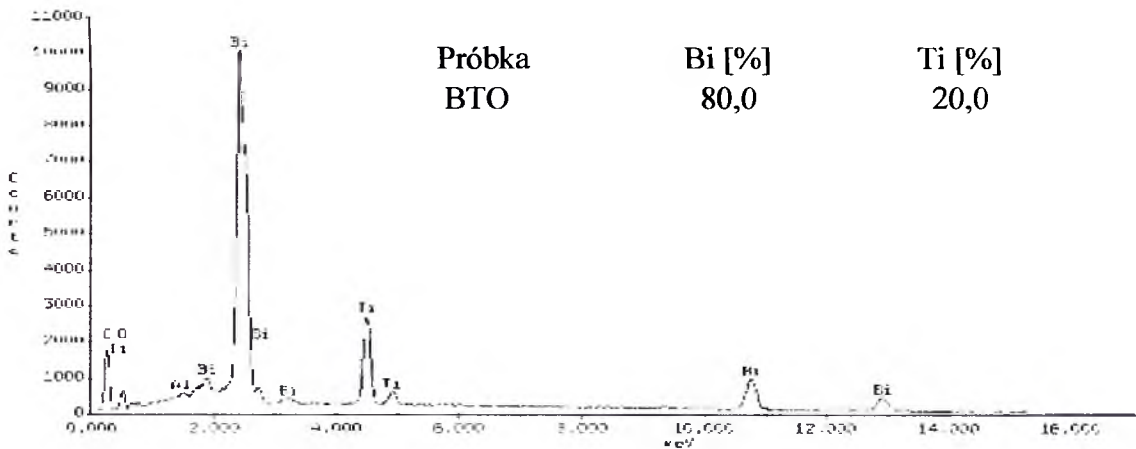
Ceramika  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  posiada płytkowe ziarna, wzajemnie nakładające się na siebie, co jest charakterystyczne dla faz Aurivilliusa. Uzyskane obrazy ujawniają dobrze skonsolidowaną mikrostrukturę, przy czym należy podkreślić różną orientację poszczególnych, dobrze wykształconych ziaren (Rys. 39). Wielkość ziaren mieści się w zakresie od 5 do 15  $\mu\text{m}$  o grubości ok. 0,5-1  $\mu\text{m}$ .



**Rys. 39.** Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  po spiekaniu (BTOs) [108]



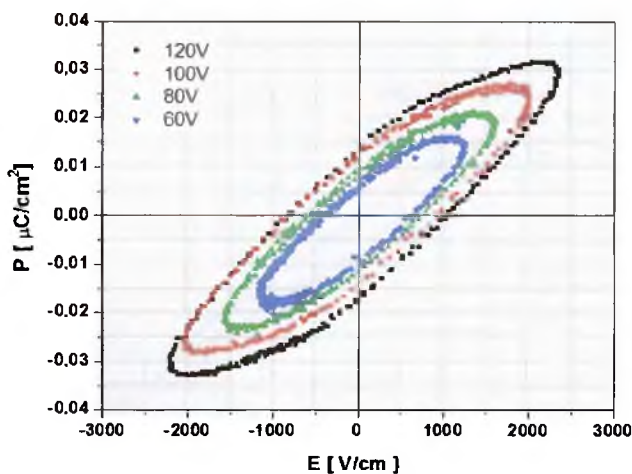
Badania EDS potwierdziły czystość badanych próbek i wykluczyły udział obcych pierwiastków oraz zanieczyszczeń (Rys. 40). Procentowa zawartość poszczególnych pierwiastków w badanym materiale wynosiła 80,0 % dla Bi oraz 20,0 % dla Ti.



Rys. 40. Widmo EDS wraz z zawartościami pierwiastków dla ceramiki BTO, oraz zawartość poszczególnych pierwiastków w  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [117]

Gęstość eksperymentalna badanego materiału wynosiła  $7970\text{kg/m}^3$ .

W celu potwierdzenia właściwości ferroelektrycznych ceramiki BTO, poddano ją badaniu pętli histerezy dielektrycznej. Kształt pętli (Rys. 41) świadczy o tym, że w procesie polaryzacji udział biorą głównie domeny  $180^\circ$  i  $90^\circ$ .



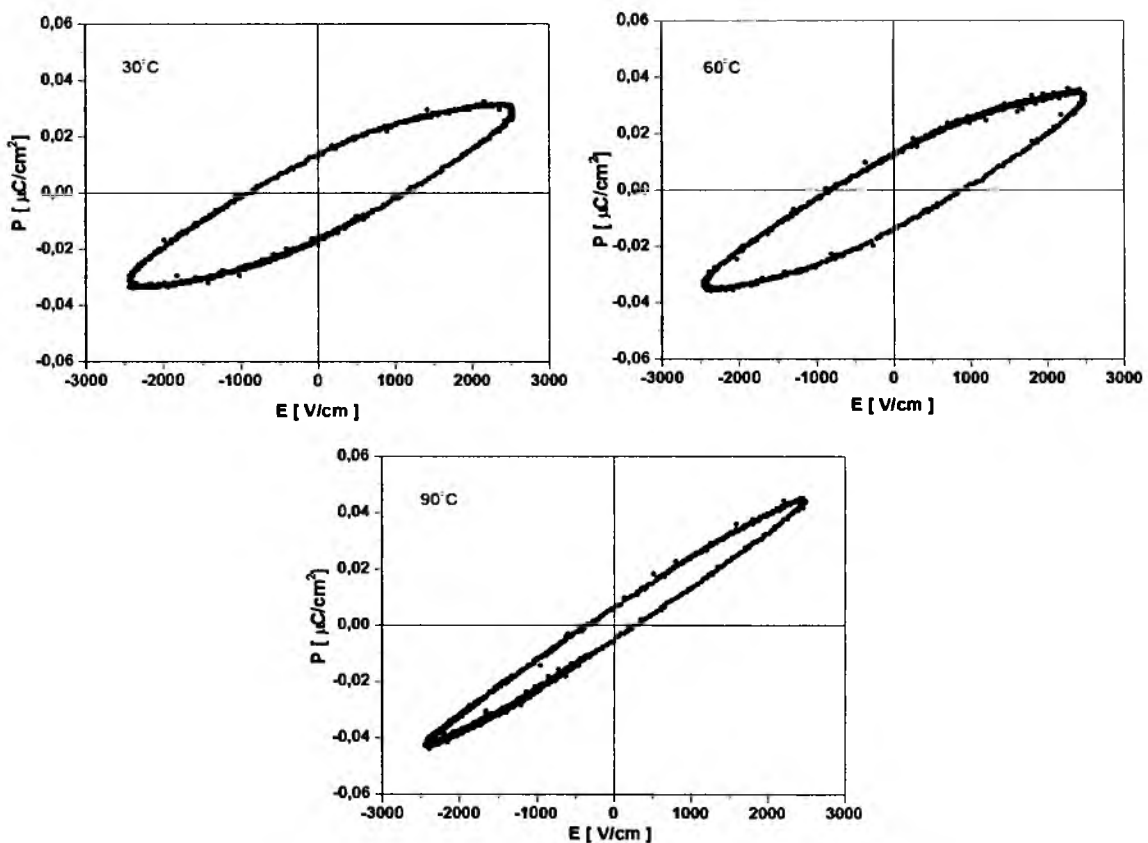
Rys. 41. Pętla histerezy dielektrycznej otrzymana dla ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  otrzymanej metodą spiekania swobodnego [151]

W tabeli 11 zestawiono wartości  $E_c$ ,  $P_r$  oraz  $P_s$  dla ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  uzyskane przy napięciu 60V i 120V. Stwierdzono, że przy napięciu 120V uzyskana pętla jest najbardziej nasycona równa  $0,032\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ .

Tabela 11. Zestawienie wartości  $E_c$ ,  $P_r$  oraz  $P_s$  dla ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [151].

Materiał	$E_c$ [V/cm]	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$P_s$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$E_c$ [V/cm]	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$P_s$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]
	U = 60V			U = 120V		
BTO	500,3	0,007	0,018	922,6	0,015	0,032

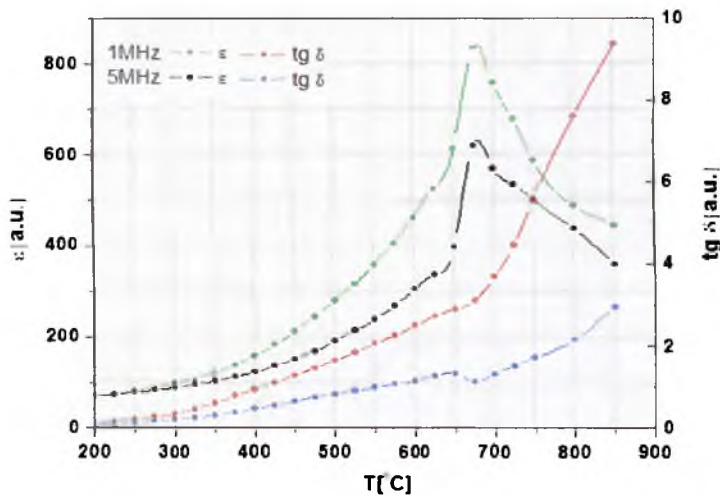
Dla ceramiki BTO przeprowadzono również badania  $P(E)$  w funkcji temperatury (Rys. 42). Widać, że wraz ze wzrostem temperatury  $P_r$  oraz  $E_c$  stopniowo maleją a pętla histerezy staje się coraz węższa. Spowodowane jest to osłabiającym wpływem wysokiej temperatury na mocowanie momentów elektrycznych. Zmiana kształtu pętli histerezy świadczy o zmianie struktury domenowej. W temperaturze Curie pętla całkowicie zanika.



Rys. 42. Zależność  $P(E)$  ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  w funkcji temperatury pomiaru: a) 30°C, b) 60°C, c) 90°C

Zależność  $\epsilon(T)$  wykazuje ostre maksimum w punkcie Curie ( $T_c = 675^\circ\text{C}$ ) charakteryzujące przemianę ferroelektryk – paraelektryk. Ceramika BTO wykazuje

duże straty dielektryczne, co jest związane z dużą ruchliwością jonów oraz wzrastającym przewodnictwem wraz z temperaturą.



**Rys. 43.** Zależność  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  dla ceramiki  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  otrzymanej metodą spiekania swobodnego [108, 151]

Wartość przenikalności dielektrycznej (tabela 12) zmniejsza się do wartości 619 wraz ze wzrostem częstotliwości pomiarowej do 5 MHz. Przy tej częstotliwości zmniejszeniu ulega również  $\text{tg}\delta$ , osiągając wartość 1,1.

**Tabela 12.** Zestawienie wartości parametrów  $\epsilon$ ,  $\text{tg}(\delta)$  w  $T_{CE}$  dla ceramiki BTO

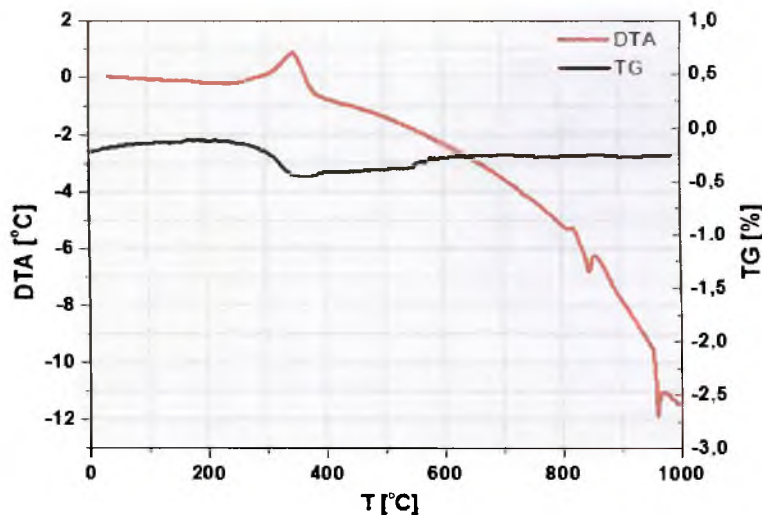
Materiał badań	$T_{CE}$ [°C]	$\epsilon$ w $T_{CE}$	$\text{tg}\delta$ w $T_{CE}$	$\epsilon$ w $T_{CE}$	$\text{tg}\delta$ w $T_{CE}$
		$\nu = 1 \text{ MHz}$		$\nu = 5 \text{ MHz}$	
BTO	675	834	3,1	619	1,1

### 3.5.2. Wyniki badań dla ceramiki $\text{BiFeO}_3$

Kolejnym poddanym analizie substratem do otrzymania ceramiki BTF ze złożonych tlenków jest żelazian bizmutu ( $\text{BiFeO}_3$ ). Jest on jednym z głównych przedstawicieli grupy materiałów tzw. multiferroików.

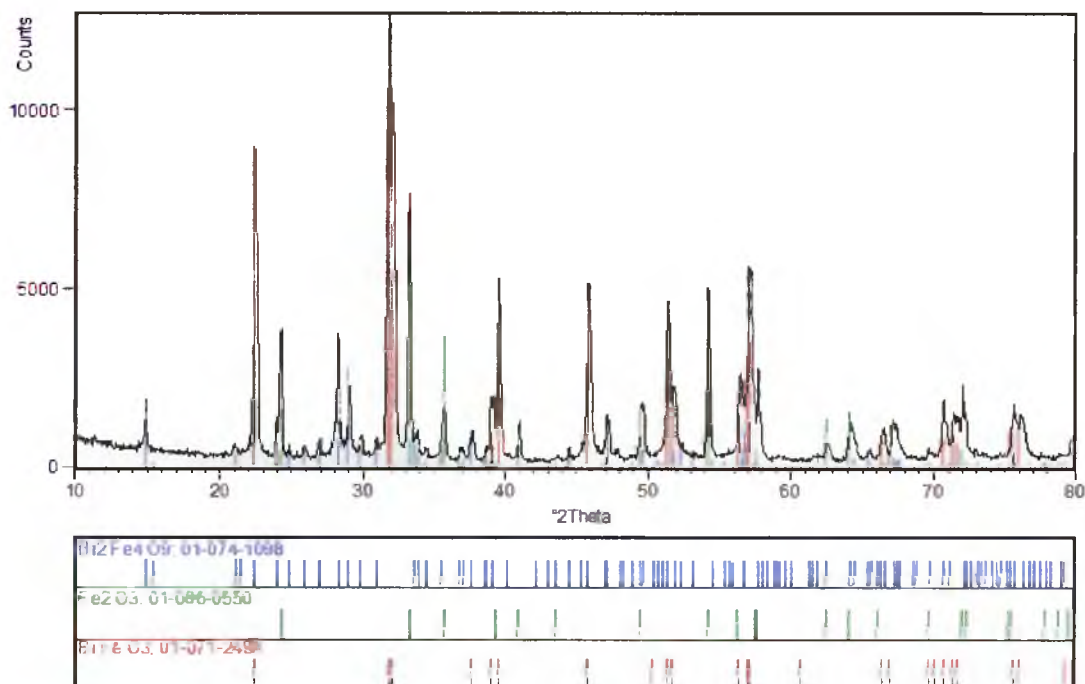
Rezultaty analizy termicznej mieszaniny tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tworzących związek  $\text{BiFeO}_3$  przedstawiono na rys. 44. Zauważono występowanie piku egzotermicznego w temperaturze 350°C, który związany jest najprawdopodobniej z nukleacją i tworzeniem się małych ziaren. Kolejne zmiany na krzywej DTA zaobserwowano w temperaturze 850°C i 950°C i związane są najprawdopodobniej ze zmianą struktury

(zachodzą reakcje chemiczne i materiał syntezuje). Gęstość próbki  $\text{BiFeO}_3$  wynosiła  $\rho = 6,830 \text{ kg/m}^3$ .



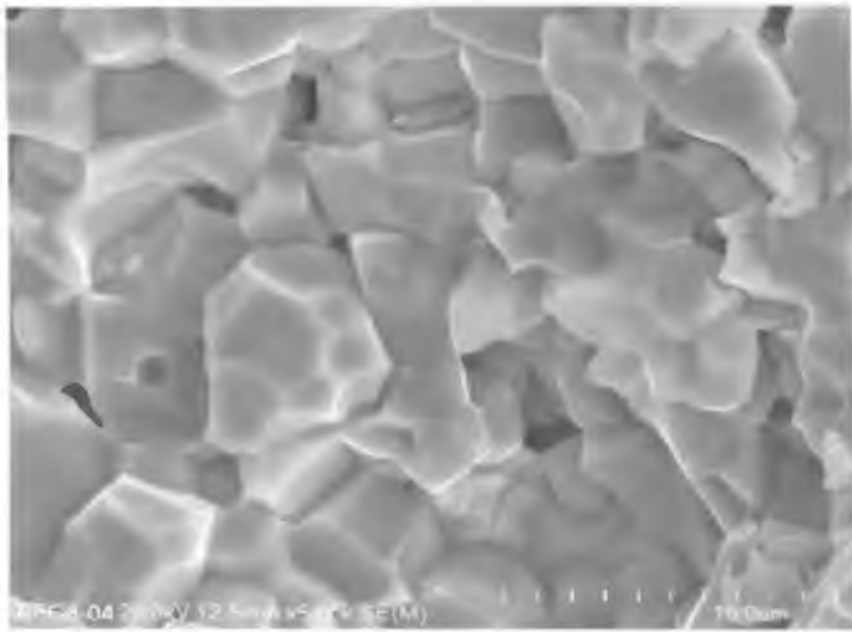
Rys. 44. Wyniki badań DTA i TG dla mieszaniny tlenków ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) służących do syntezy ceramiki  $\text{BiFeO}_3$  po 20 h ucierania ręcznego

W przypadku drugiego substratu  $\text{BiFeO}_3$  do otrzymania ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , analiza fazowa wykazała, że materiał jest wielofazowy. Ceramika BFO zawiera trzy fazy:  $\text{BiFeO}_3$  (ICDD PDF 71-2494),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ICDD PDF 74-1098) oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ICDD PDF 86-0550) w ilości odpowiednio: 51,2 %wag, 16,4 %wag oraz 32,4 %wag (Rys. 45).



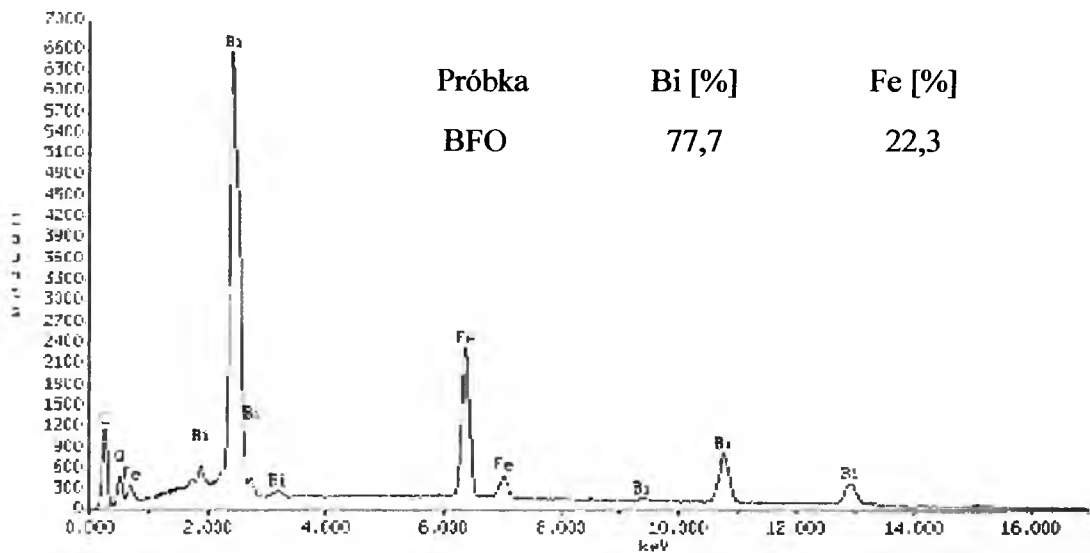
Rys. 45. Dyfraktogram dla ceramiki  $\text{BiFeO}_3$  [129]

Morfologię ceramiki BFO zagęszczanej metodą swobodnego spiekania przedstawiono na rys. 46.



Rys. 46. Morfologia ceramiki BiFeO<sub>3</sub> po spiekaniu (BFO) [129]

Metoda zagęszczania (spiekanie swobodne) pozwala na nieograniczony i niekontrolowany rozrost ziaren. Dlatego też mikrostruktura ceramiki BFO wykazuje dużą niejednorodność pod względem wielkości i kształtu (ziarna wykształcone o wielkości z zakresu od 1-20 um). Mikrostruktura ceramiki BFO charakteryzuje się graniastym, nieregularnym kształtem ziaren spójnie połączonych ze sobą.



Rys. 47. Zawartość poszczególnych pierwiastków w ceramice BiFeO<sub>3</sub>.

Badania EDS potwierdziły czystość badanych próbek i wykluczyły udział obcych pierwiastków oraz zanieczyszczeń (Rys. 47). Procentowa zawartość poszczególnych pierwiastków w ceramice  $\text{BiFeO}_3$  wynosiła 77,7 % dla Bi, oraz 22,3 % dla Fe.

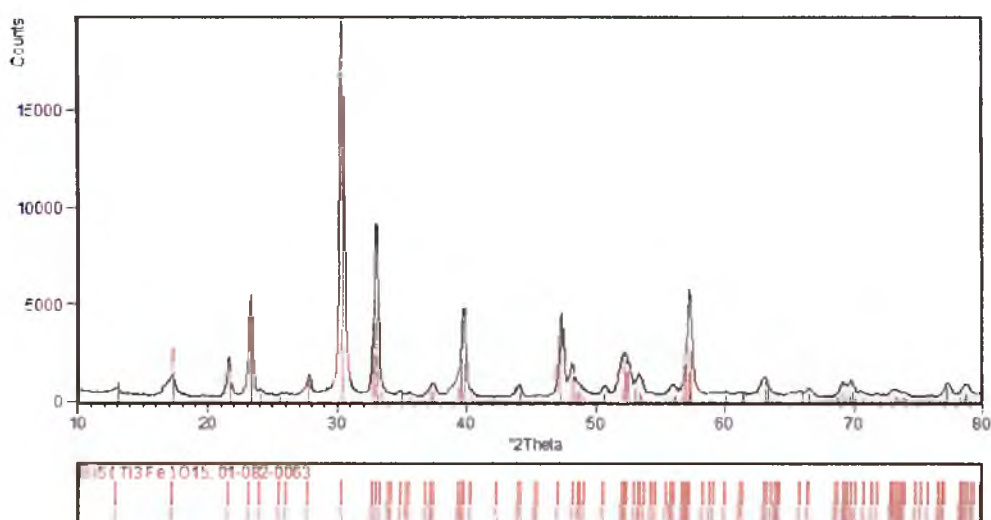
Należy podkreślić, iż istnieje możliwość otrzymania ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ze złożonych tlenków pomimo uzyskania wielofazowych substratów. Ze względu na zachowanie stechiometrii i dobór odpowiedniej temperatury oraz czasu syntezy otrzymano jednofazową ceramikę, której wyniki zostaną przedstawione w dalszej części dysertacji (rozdział 3.6).

## 3.6. Wyniki badań dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$

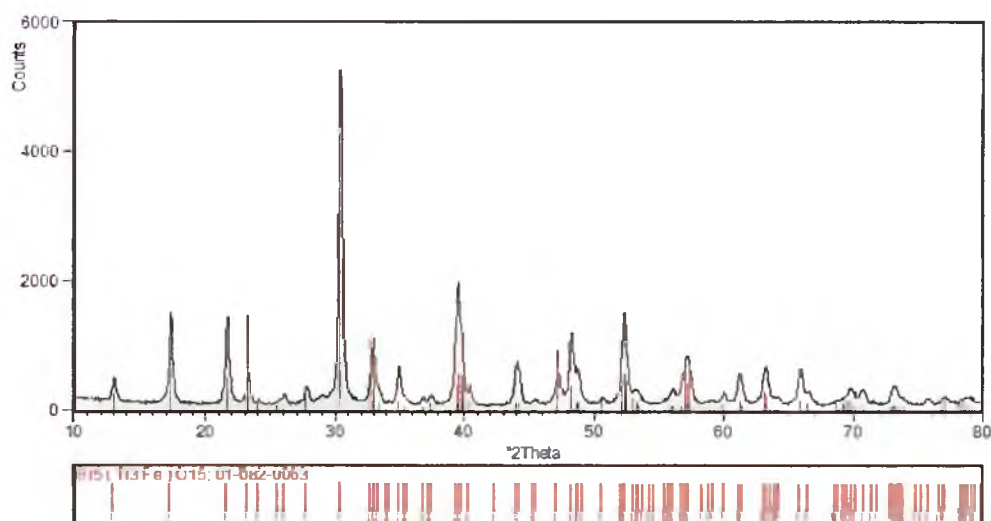
### 3.6.1. Badania strukturalne

#### 3.6.1.1. Analiza rentgenowska

Na rys. 48 i 49 przedstawiono dyfraktogramy dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFs) oraz po jednoosiowym prasowaniu na gorąco (BTFp). Klasyczna analiza fazowa tak otrzymanych próbek ceramicznych (BTFs oraz BTFp) wykazała, iż próbki są jednofazowe i zawierają fazę  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (ICDD PDF 82-0063).



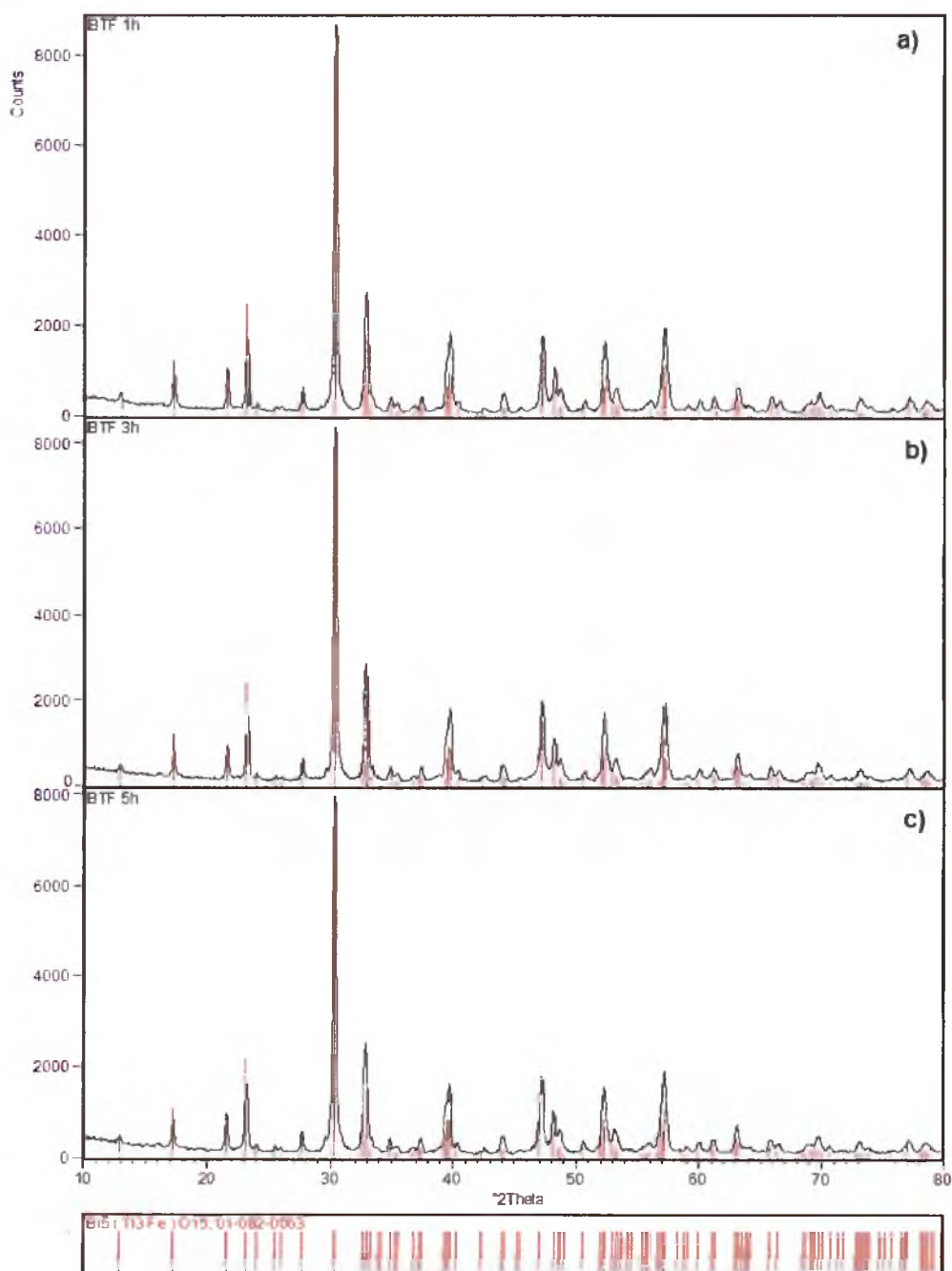
Rys. 48. Dyfraktogram dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFs) [131, 132]



Rys. 49. Dyfraktogram dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po jednoosiowym prasowaniu z prostych tlenków (BTFp) [131]

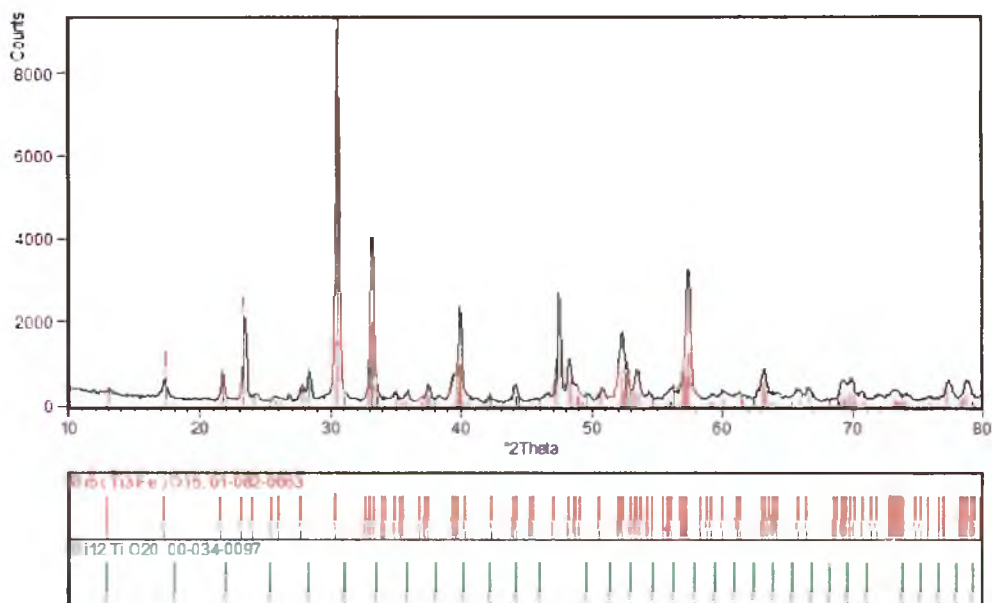




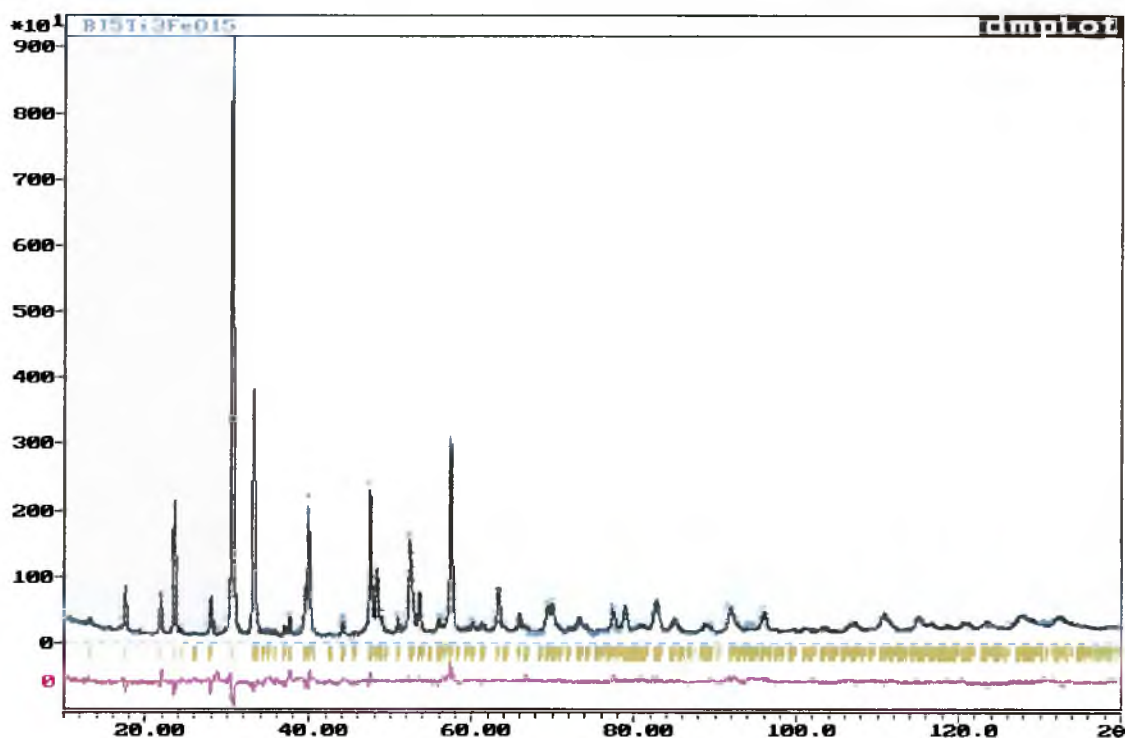


**Rys. 51.** Dyfraktogramy dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z substratów mielonych a) 1, b) 3 oraz c) 5 godzin [151]

Przykładowy wynik dopasowania Rietvelda dla próbki przygotowanej z substratów mielonych przez 5 godzin przedstawia rys. 53. Widoczna na rysunku krzywa różnicowa świadczy o prawidłowym dopasowaniu modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych, a otrzymany współczynnik jakości dopasowania  $S$  wynoszący 1,79% należy uznać za bardzo dobry.



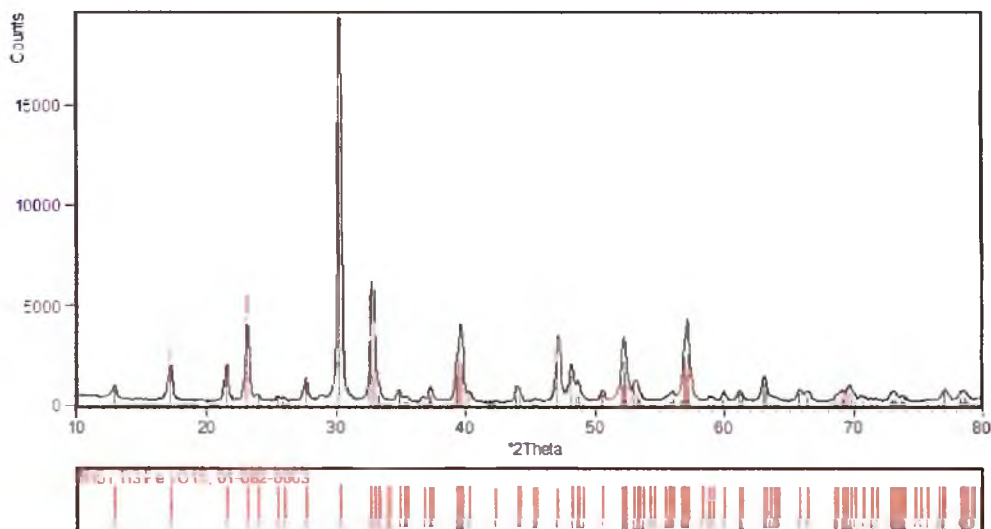
Rys. 52. Dyfraktogramy dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z substratów mielonych 10 godzin [151].



Rys. 53. Wynik analizy metodą Rietvelda dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu z substratów mielonych 5 godzin

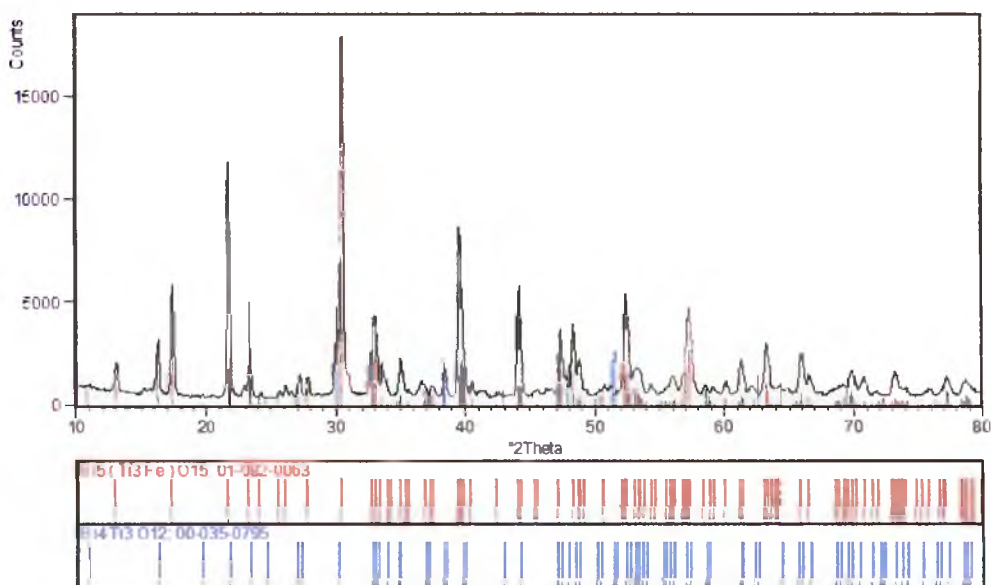
Jakościowa analiza fazowa ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTExp) (Rys. 54) wykazała, iż próbka jest jednofazowa zawierającą fazę  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (ICDD PDF 82-0063). Natomiast w przypadku próbki BTExs analiza składu fazowego wykazała obecność, obok

$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (ICDD PDF 82-0063) również fazy  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ICDD PDF 35-0795) (Rys. 55). Pojawienie się dodatkowej fazy  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  może być spowodowane prawdopodobnie za krótkim czasem wytrzymania w temperaturze 1040°C lub też zbyt niską temperaturą spieku. Ilościowa analiza fazowa przeprowadzona metodą Rietvelda w oparciu o otrzymany dyfraktogram wykazała, że próbka zawiera 83,2 %wag.,  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , natomiast pozostałą część (16,8 %wag.) stanowi faza  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .



Rys. 54. Dyfraktogram dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po jednoosiowym prasowaniu ze złożonych tlenków (BTfzp) [131]

Zaprezentowane w tabeli 13 wartości pokazują wyniki analizy parametru sieciowego (w nawiasach podano błąd) wraz z wartościami katalogowymi ICDD dla fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . Otrzymane wyniki wskazują, że otrzymana ceramika posiada powiększone i zdeformowane komórki elementarne. Należy tutaj podkreślić, że najmniejsze odstępstwo od danych katalogowych ICDD prezentuje próbka BTf. Natomiast w próbce BTfz parametry sieciowe  $a_0$  oraz  $c_0$  wzrastają prawie o jedną setną nanometra w stosunku do danych katalogowych. Powstała deformacja i tym samym zaburzenia w położeniach atomów może być spowodowana działaniem ciśnienia podczas jednoosiowego prasowania na gorąco. Nie stwierdzono obecności tekstury, będącej wynikiem jednoosiowego działania sił.



**Rys. 55.** Dyfraktogram dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFxs) [131]

W procedurze dopasowywania dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego metodą Rietvela, obok ilościowego określenia zawartości faz w próbce BTF 10h ze względu na jego dwufazowość, wyznaczono również wartości parametrów sieciowych (Tabela 13). Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników pozwoliła na udokładnienie parametrów sieciowych fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  dla ceramiki otrzymanej po swobodnym spiekaniu z substratów po wysokoenergetycznym mieleniu.

Należy podkreślić, że wraz ze wzrostem czasu mielenia substratów do spiekania, zmniejsza się sukcesywnie parametr  $a_0$  osiągając wartość finalną 0,54354(6) nm dla próbki BTF 10h, podczas gdy wartość  $a_0$  dla BTF 1h wynosiła 0,54382(6). Natomiast w przypadku parametru sieciowego  $b_0$ , stwierdzono nieznaczny jego wzrost w miarę upływu czasu mielenia substratów, a dla wartości  $c_0$  w próbkach BTF 1h, BTF 3h oraz BTF 5h nie odnotowano żadnych zmian wartości. Jedyne odstępstwo zaobserwowano w wartości  $c_0$  dla próbki przygotowanej z substratów mielonych 10 godzin. Zmiana ta może być spowodowana nieznaczną niestechiometrią ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  spowodowaną tworzeniem się dodatkowej fazy  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Opisane tendencje w deformacjach komórek elementarnych wskazują na wzrost upakowania atomów, co może być spowodowane sposobem przygotowania substratów.

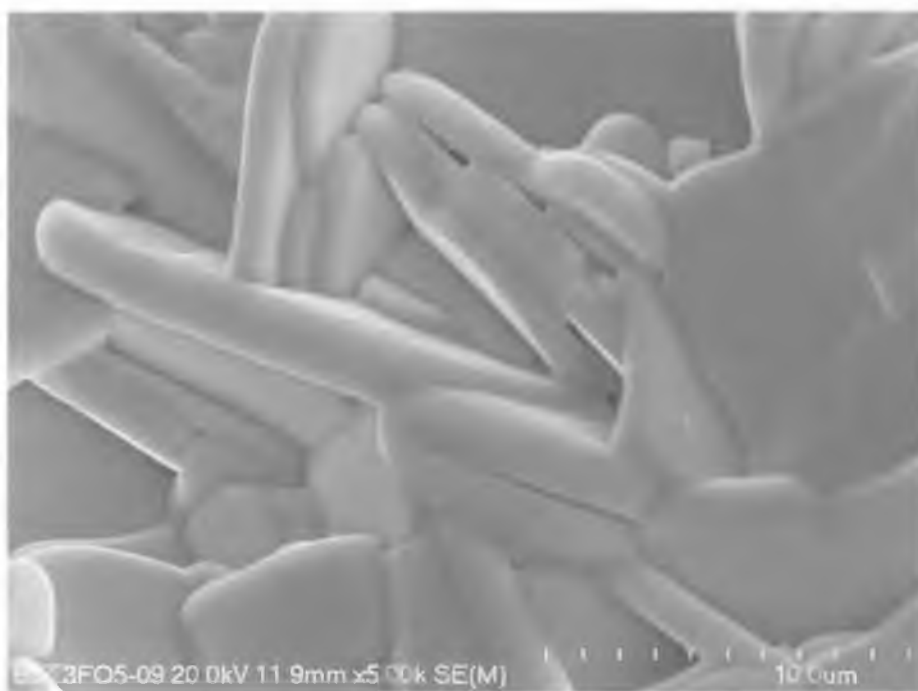
**Tabela 13.** Zestawienie wartości parametrów sieciowych dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z substratów po wysokoenergetycznym mieleniu

Faza	Parametry komórki elementarnej	
	Rietveld [nm]	ICDD [nm]
BTFs	$a_0 = 0,54349(6)$ $b_0 = 4,1283(4)$ $c_0 = 0,54634(6)$	$a_0 = 0,54318$ $b_0 = 4,11490$ $c_0 = 0,54691$
BTFp	$a_0 = 0,54412(6)$ $b_0 = 4,1224(4)$ $c_0 = 0,54792(6)$	
BTF 1h	$a_0 = 0,54382(6)$ $b_0 = 4,1346(4)$ $c_0 = 0,54475(6)$	
BTF 3h	$a_0 = 0,54373(6)$ $b_0 = 4,1343(4)$ $c_0 = 0,54475(6)$	
BTF 5h	$a_0 = 0,54368(6)$ $b_0 = 4,1349(4)$ $c_0 = 0,54471(6)$	
BTF 10h	$a_0 = 0,54354(6)$ $b_0 = 4,1367(4)$ $c_0 = 0,54444(6)$	
BTFxs	$a_0 = 0,54465(6)$ $b_0 = 4,1213(4)$ $c_0 = 0,54692(6)$	
BTFxp	$a_0 = 0,54361(6)$ $b_0 = 4,1295(4)$ $c_0 = 0,54692(6)$	

W próbce BTFxp wyznaczone parametry sieciowe  $a_0$  oraz  $b_0$  są zbliżone do wartości katalogowych. Jedynie w przypadku  $c_0$  zauważyć można znaczącą odchyłkę od wartości ICDD, co najprawdopodobniej jest spowodowane sposobem otrzymania ceramiki a więc materiałowi poddanemu zabiegowi izostatycznego nacisku. Szczegółowa analiza dyfraktogramów pozwoliła wykluczyć istnienie uprzywilejowanej orientacji, będącej wynikiem jednoosiowego prasowania.

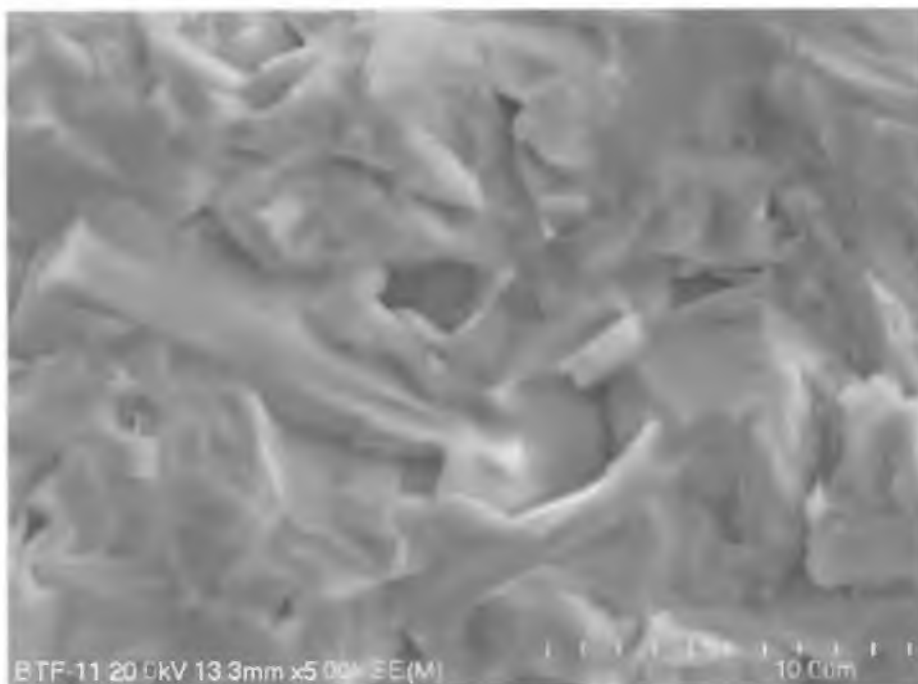
### 3.6.1.2. Analiza SEM

Ceramika BTF charakteryzuje się typową dla faz Aurivilliusa mikrostrukturą, a więc posiada płytkowe ziarna, wzajemnie nakładające się na siebie (Rys. 56 - 61). W przypadku próbki oznaczonej jako BTfp (ceramika otrzymana z prostych tlenków metodą prasowania na gorąco) obraz skaningowy ujawnia przełam, który nastąpił poprzez ziarna, co świadczyć może o trwałych i dobrze spieczonych ziarnach (Rys. 57). Natomiast ceramika BTFs (Rys. 56), jako materiał otrzymany metodą jednoosiowego prasownia na gorąco charakteryzuje się płytkową budową, o dość chaotycznie rozmieszczonych ziarnach. Wielkość ziaren mieści się w zakresie od 5-15  $\mu\text{m}$  o grubości ok. 1-2  $\mu\text{m}$ .



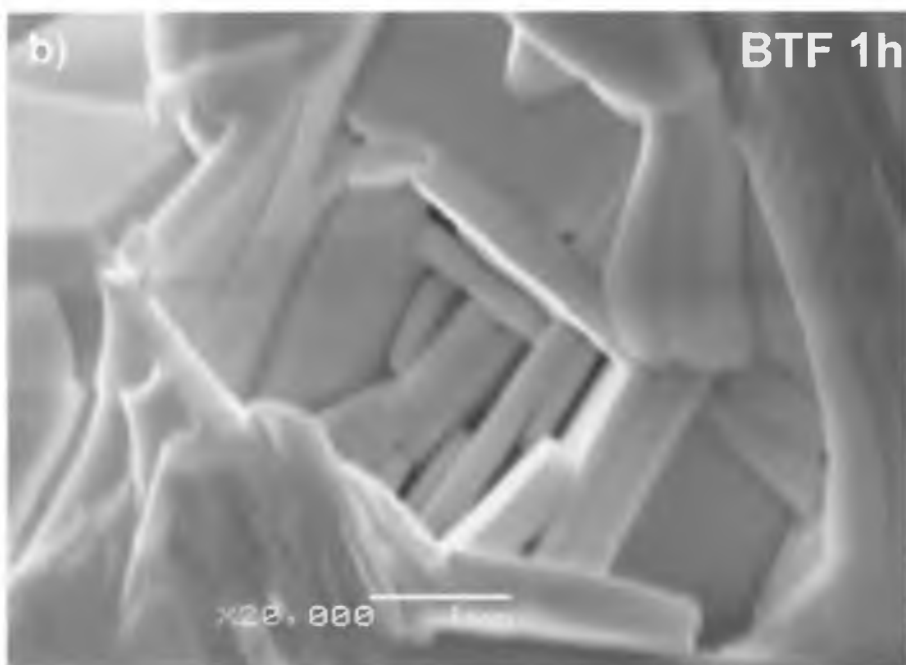
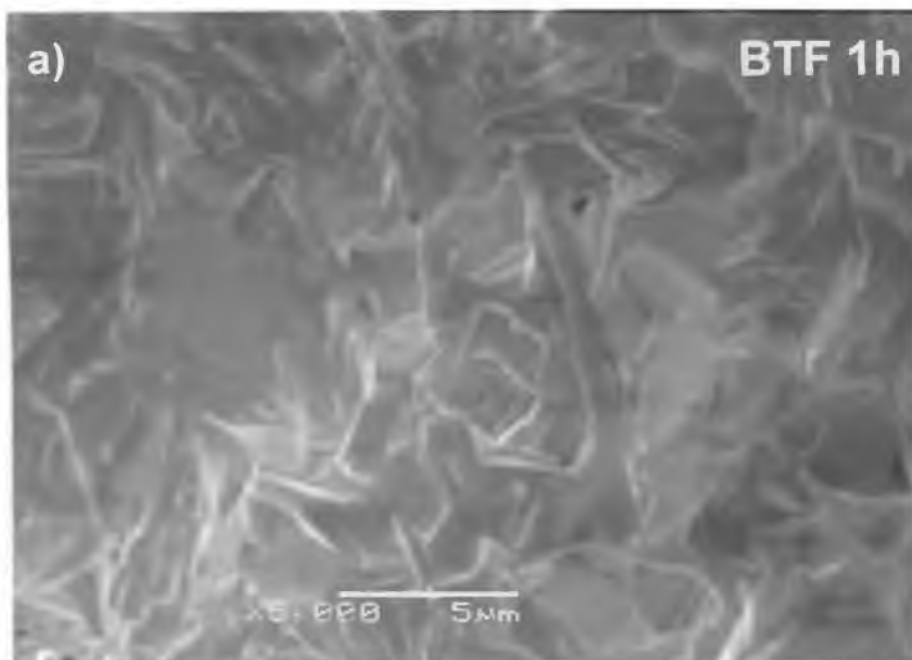
**Rys. 56.** Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu otrzymanej z prostych tlenków (BTFs) [129, 132]

Obserwacje SEM przeprowadzone dla ceramiki BTF otrzymanej ze wstępnie mielonych (1, 3, 5 oraz 10 godz.) wysokoenergetycznie substratów tlenkowych ujawniają ich podobną morfologię. Proces wysokoenergetycznego mielenia substratów wpływa na zmniejszenie rozmiaru ziaren finalnej ceramiki. Mieści się on w zakresie 1-10  $\mu\text{m}$  z tendencją do rozrostu w miarę upływu czasu mielenia substratów. Grubość płytek dla wszystkich próbek ceramicznych BTF 1, 3, 5 oraz 10h jest zbliżona i wynosi 0,3-0,5  $\mu\text{m}$ .



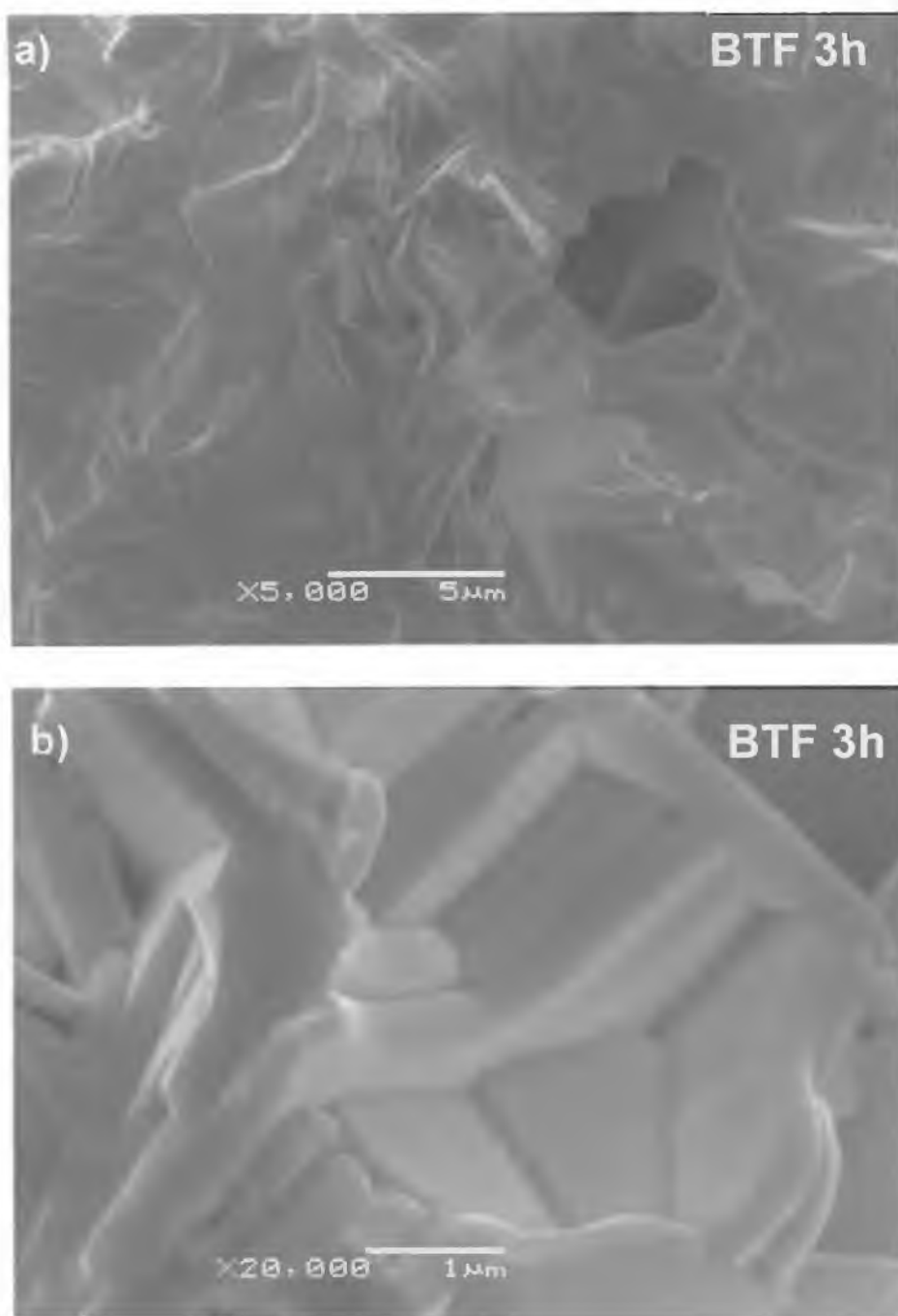
**Rys. 57.** Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po prasowaniu na gorąco z prostych tlenków (BTFp) [131]

W przypadku BTF 1h, BTF 3h oraz BTF 5h (Rys. 58- 60) obserwuje się dość chaotyczne rozmieszczenie poszczególnych ziaren, przy czym należy zauważyć pewną prawidłowość we wzajemnym ich rozlokowaniu. Prawidłowość ta objawia się wzrostem liczby podobnie zorientowanych ziaren wraz ze wzrostem czasu mielenia substratów. Wynika to z większej dyspersji rozdrabnianych w wysokoenergetycznym młynku substratów, które następnie zostały poddane prasowaniu do postaci pastylki. Większa dyspersja pozwala na gęstsze upakowanie, co powinno objawiać się zmniejszeniem liczby mikropor w obrębie poszczególnych ziaren. Taką właśnie morfologię obserwuje się w ceramice BTF 10h, gdzie widoczna jest największa gęstość w upakowaniu ziaren (Rys. 61 a, b). Również dla tej ceramiki zaobserwowano największą liczbę ziaren zorientowanych w tym samym kierunku (Rys. 61 b).

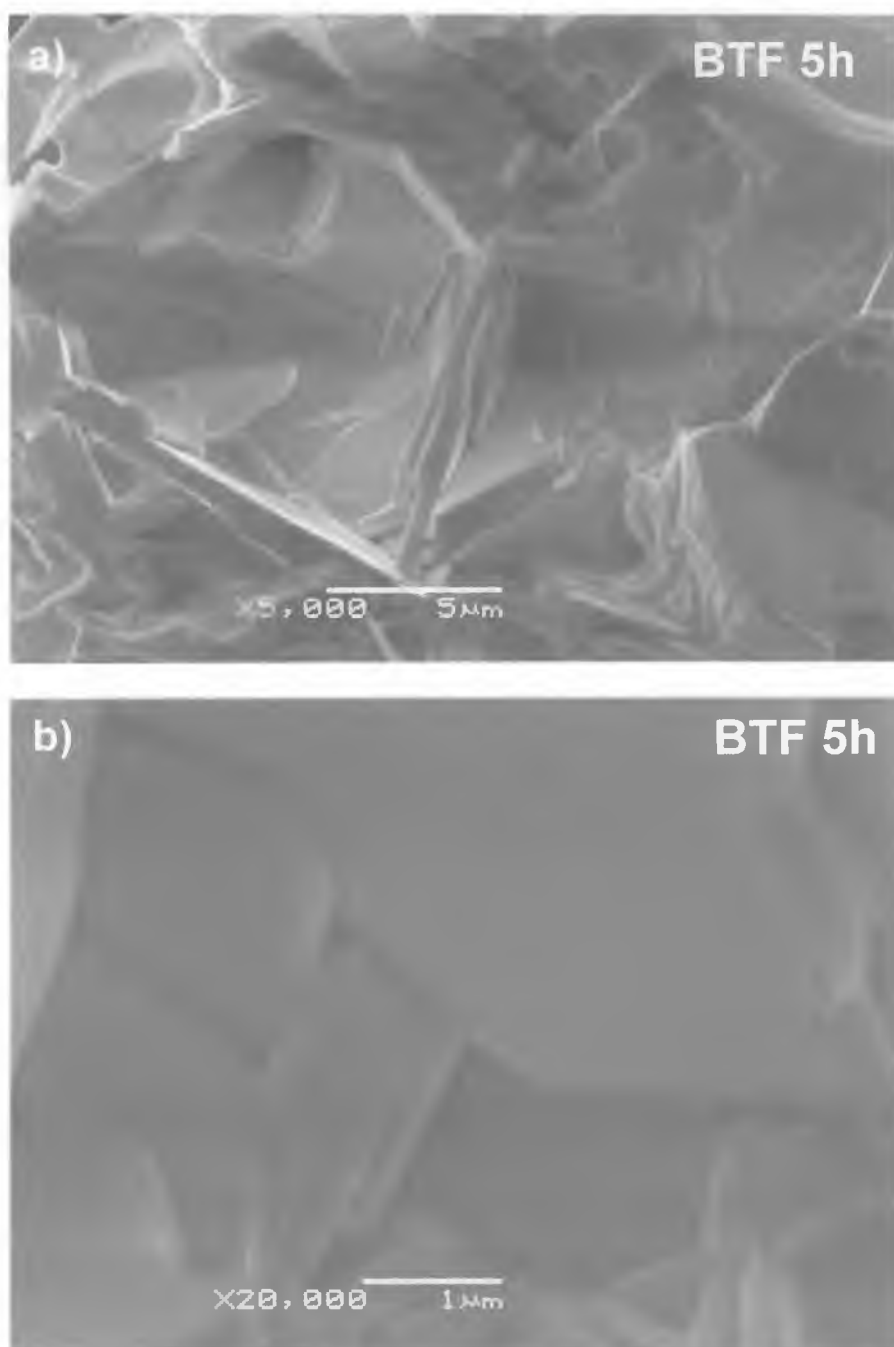


**Rys. 58.** Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu otrzymanej z substratów mielonych przez 1 godzinę [152]

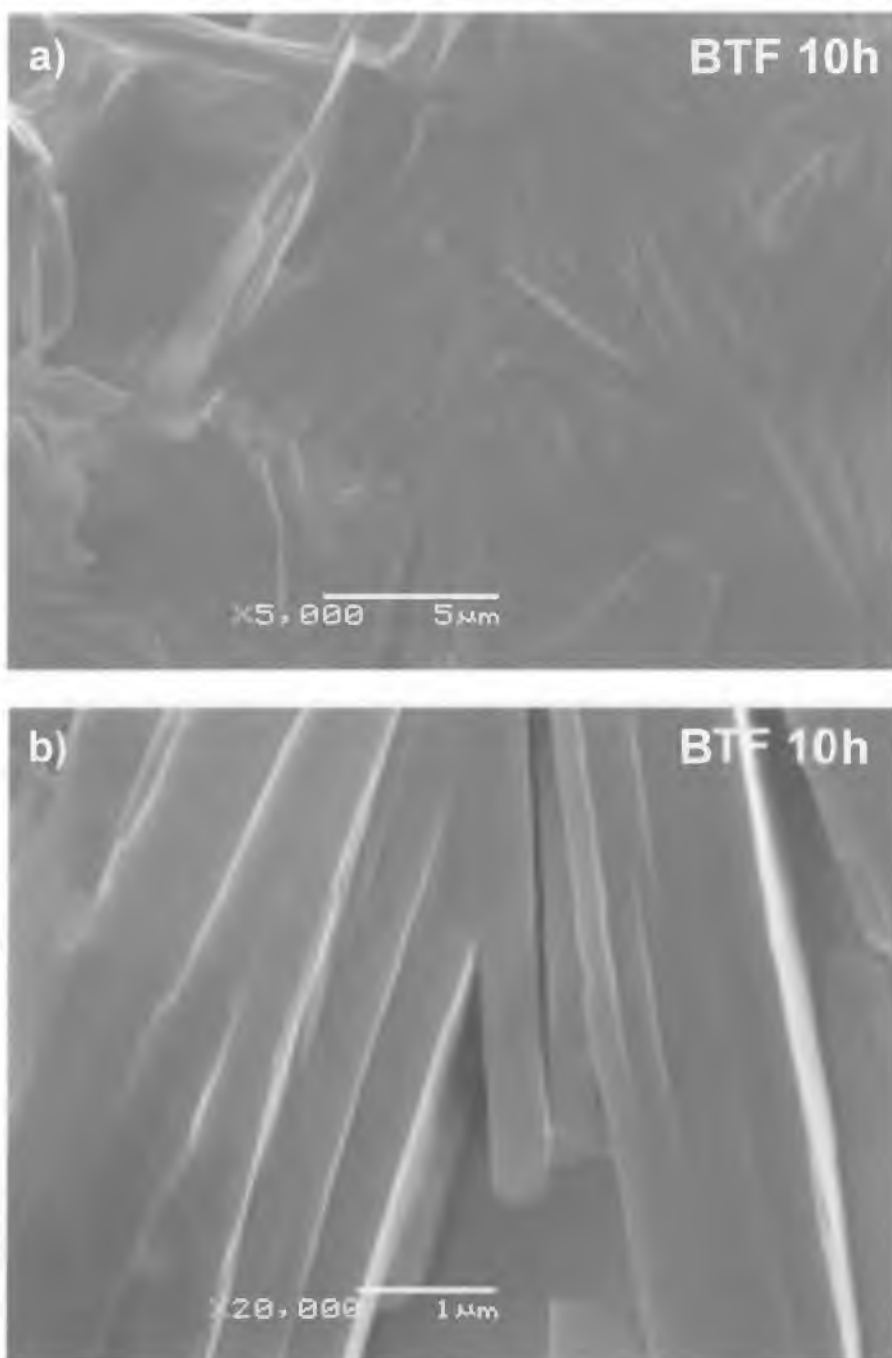




**Rys. 59.** Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu otrzymanej z substratów mielonych przez 3 godziny [152]



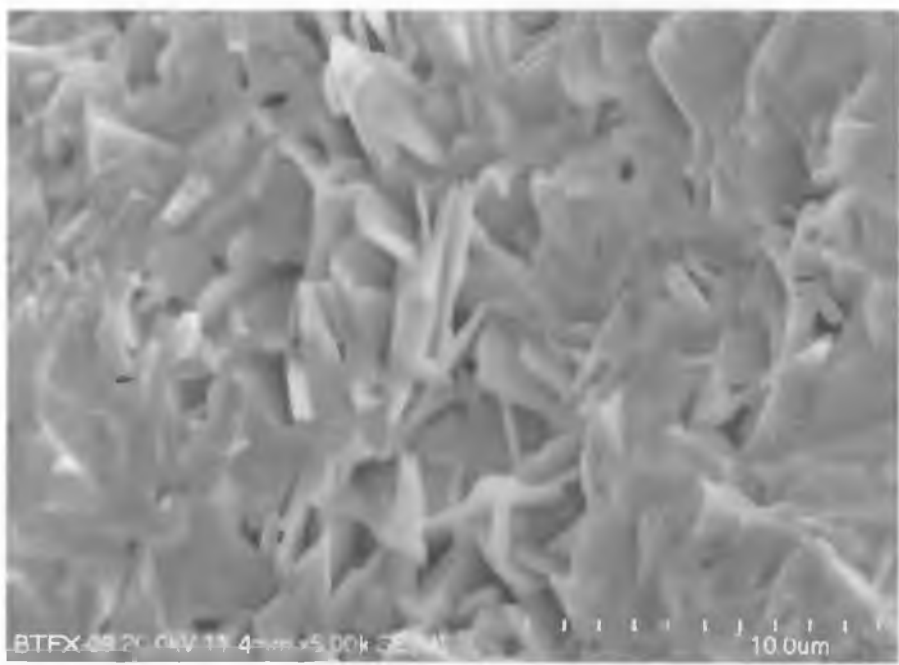
**Rys. 60.** Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu otrzymanej z substratów mielonych przez 5 godzin [152]



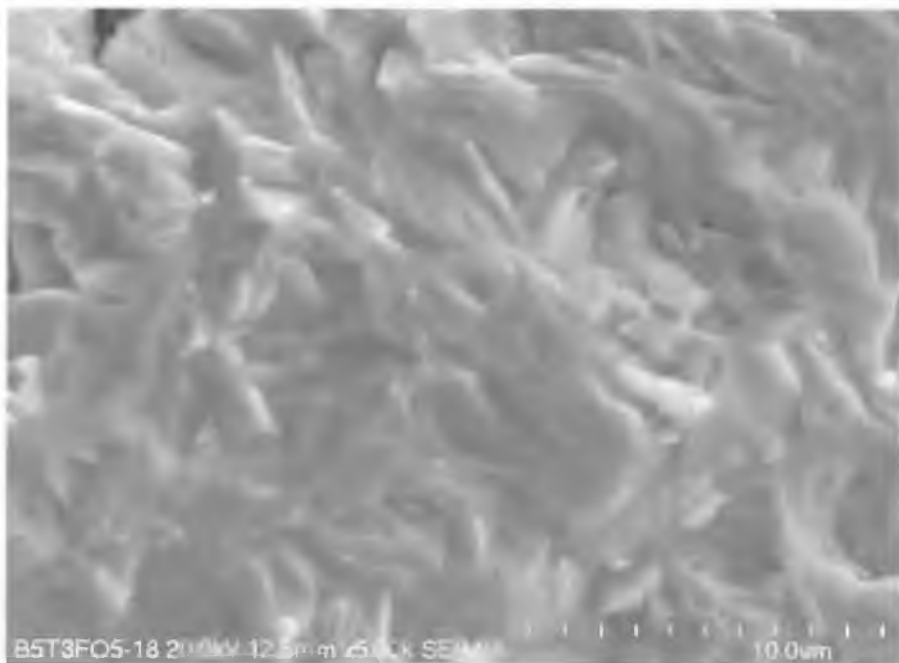
**Rys. 61.** Morfologią ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu otrzymanej z substratów mielonych przez 10 godzin

Na rys. 62 oraz 63 przedstawiono mikrostrukturę ceramiki otrzymanej odpowiednio: w wyniku spiekania swobodnego (BTFxs) oraz prasowania na gorąco (BTFxp), gdzie jako substraty zostały użyte złożone tlenki. Ceramika BTFxp, podobnie jak uzyskana z prostych tlenków BTFp charakteryzuje się większą konsolidacją oraz mniejszą liczbą por aniżeli BTFxs. Ziarna w obu próbkach mają charakter płytkowy o zróżnicowanej

wielkości. Poszczególne ziarna w BTFxs oraz BTFxp są ułożone w sposób chaotyczny, a grubość tych ziaren wynosi około 1  $\mu\text{m}$ .



Rys. 62. Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu otrzymanej ze złożonych tlenków (BTFxs) [131]



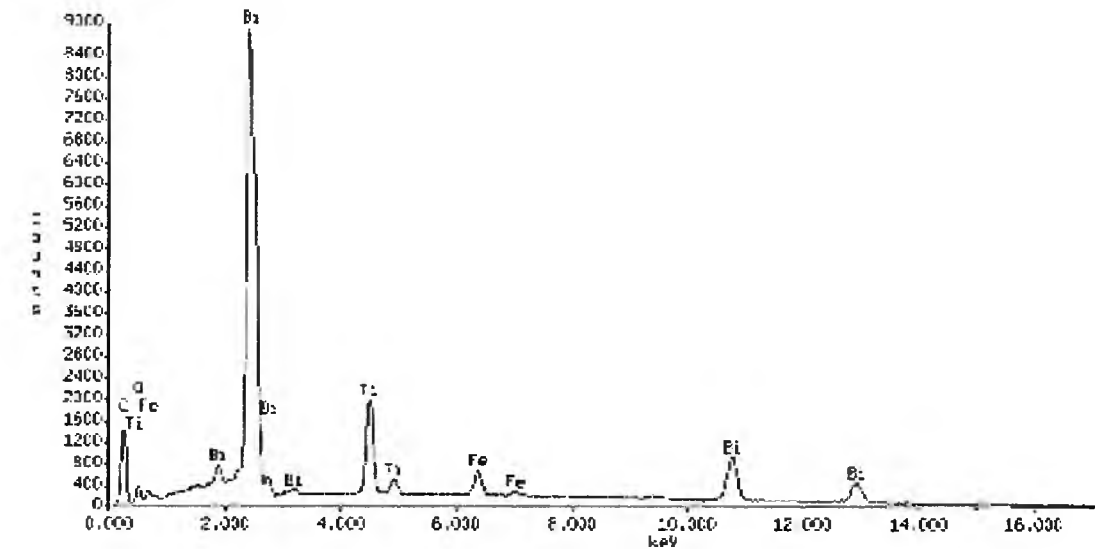
Rys. 63. Morfologia ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  po spiekaniu swobodnym ze złożonych tlenków (BTFxp) [131]

Przeprowadzone badania EDS potwierdziły czystość badanych próbek i wykluczyły udział obcych pierwiastków oraz zanieczyszczeń. W tabeli 14 zestawiono procentową zawartość poszczególnych pierwiastków w badanych materiałach. Na rysunku 64 i 65

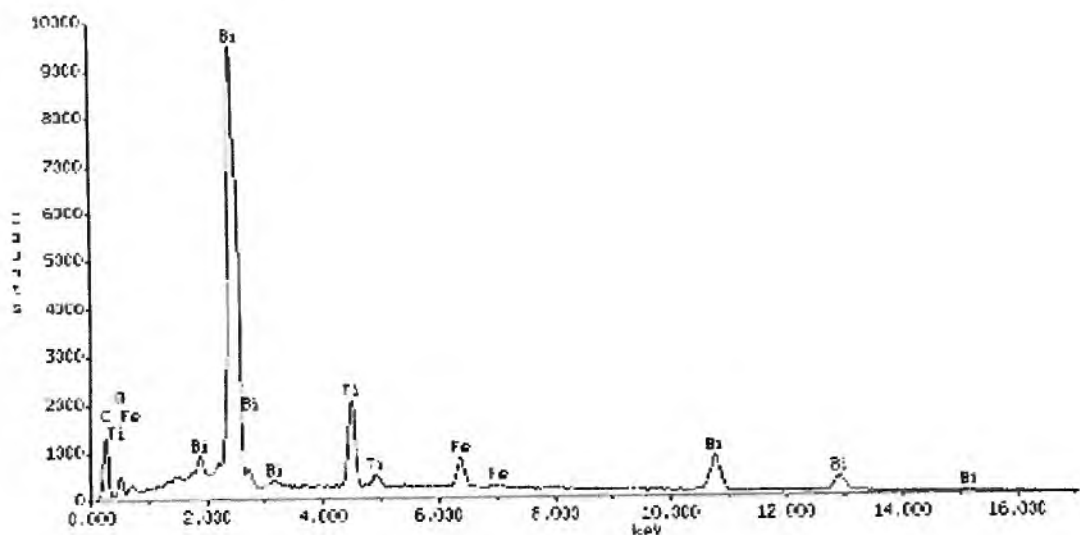
przedstawiono przykładowe wyniki w sposób graficzny dla analizy składu chemicznego metodą EDS. Otrzymane wyniki odpowiadają założonemu na początku procesu technologicznego składowi chemicznemu.

**Tabela 14.** Zestawienie procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków w ceramice  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  [131]

Próbka	Bi [%]	Fe [%]	Ti [%]
BTFs	53,1	11,7	35,2
BTFp	53,0	11,7	35,3
BTF 1h	53,4	11,1	35,5
BTF 3h	52,7	11,1	36,3
BTF 5h	53,1	11,5	35,4
BTF 10h	52,7	10,9	36,5
BTFxs	54,8	10,5	34,7
BTFxp	54,9	10,4	34,7



**Rys. 64.** Widmo EDS uzyskane dla ceramiki BTFs



Rys. 65. Widmo EDS uzyskane dla ceramiki BTFxs

### 3.6.1.3. Spektroskopia efektu Mössbauera

W niniejszej dysertacji metodę spektroskopii efektu Mössbauera zastosowano do analizy wszystkich otrzymanych próbek ceramicznych typu BTF. Analizując widma eksperymentalne wyznaczono zestaw parametrów nadsubtelnych charakteryzujące nie równoważne otoczenia nuklidu mössbauerowskiego  $^{57}\text{Fe}$  (Rys. 66 - 68).

Na podstawie udziału dopasowywanych składowych oszacowano ilościowo skład fazowy badanego materiału. W tabeli 15 zestawiono wartości parametrów nadsubtelnych charakteryzujących poszczególne składowe uzyskane w procesie obliczeń (tzn. dekonwolucji eksperymentalnych widm na składowe w postaci sekstetu zeemanowskiego- Z oraz linii kwadrupolowej dla materiału po spieku).

Widmo ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  opisano za pomocą dwóch składowych –  $Z_1$  oraz  $Z_2$ . Jak wynika z przeprowadzonej analizy ceramika otrzymana w wyniku ręcznego rozdrabniania substratów charakteryzuje się wyższymi wartościami magnetycznego pola nadsubtelnego. Wartości parametrów nadsubtelnych wskazują, że ten sposób syntezy powoduje, iż w produkcie zsyntezowanym występować mogą pozostałości użytych substratów, które mimo procesu spiekania nie ulegają całkowitej syntezie. Na podstawie porównania z danymi literaturowymi [132-134] przypuszczać należy, iż wysoka wartość magnetycznego pola nadsubtelnego powodowana jest obecnością substratów związanych z wysoka koncentracja Fe. Analiza danych zestawionych w tabeli 15 wskazuje, iż omawiana ceramika wykazują lepsze właściwości magnetyczne aniżeli ceramika po wysokoenergetycznym mieleniu.

Proces mielenia wstępnie syntezowanych próbek ceramicznych powoduje wzrost wartość nadsubtelnego pola magnetycznego średnio od wartości 14,1 T dla BTF 1h mielenia do 21,9 T dla BTF 10h. Taki wzrost wartości nadsubtelnego pola magnetycznego powodowany jest poprzez wzrost koncentracji żelaza w fazie stanowiącej podstawę.

Na podstawie zestawionych w tabeli 15 parametrów nadsubtelnych dokonano również analizy wpływu procesu spiekania oraz prasowania na udział w składzie fazowym komponent o typowym charakterze magnetycznym.

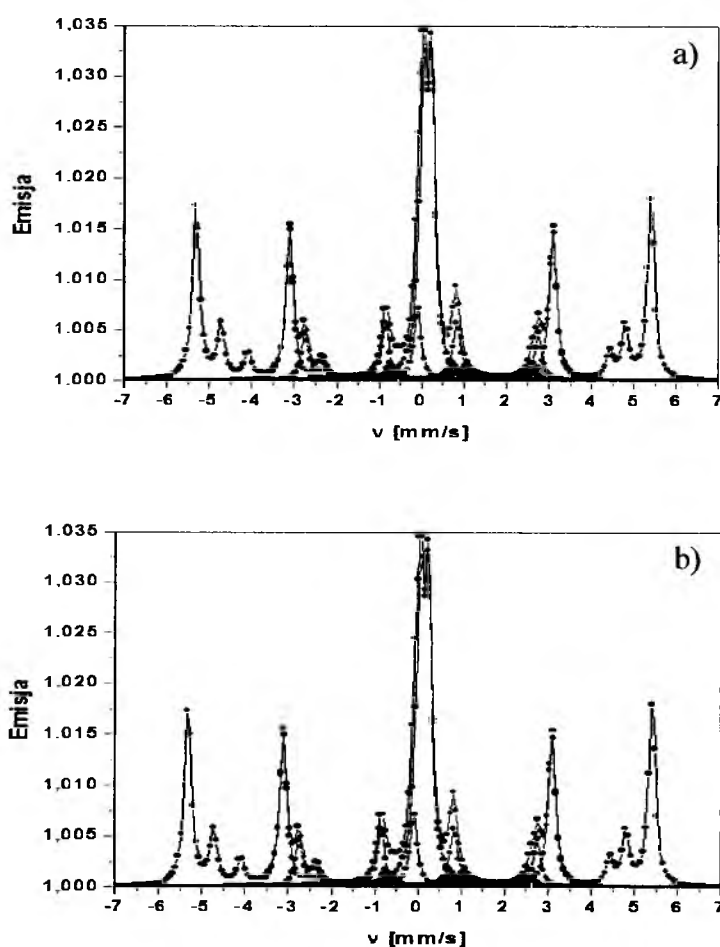
Wartość przesunięcia izomerycznego IS charakterystyczna dla składowej  $Z_1$ ,  $Z_2$  świadczy o występowaniu w tej warstwie zarówno atomów żelaza jak również tytanu i ich wzajemnej redystrybucji powodowanej procesem mielenia. Niskie wartości QS – parametru opisującego symetrię układu obliczone dla składowej  $Z_1$  świadczą o jednorodnym układzie pierwiastków.

**Tabela 15.** Zestawienie wartości parametrów nadsubtelnych dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  [152]

Próbka	Składowa	$B_{\text{hf}}$ [T] $\pm 0,3$	IS [mm/s] $\pm 0,02$ (mm/s)	QS [mm/s] $\pm 0,02$ (mm/s)	A [%] $\pm 0,1$ (%)
BTFs (CEMS)	$Z_1$	48,8	0,21	-0,05	63,3
	$Z_2$	54,8	0,06	0,46	37,1
BTFp (CEMS)	$Z_1$	44,3	0,08	-0,03	59,1
	$Z_2$	53,6	0,05	0,38	41,0
BTF 1h (CEMS)	$Z_1$	14,1	0,16	-0,02	54,8
	$Z_2$		0,19	0,32	45,2
BTF 3h (CEMS)	$Z_1$	17,2	0,14	-0,01	42,6
	$Z_2$		0,18	0,36	52,4
BTF 5h (CEMS)	$Z_1$	18,3	0,13	0,01	36,3
	$Z_2$		0,17	0,28	63,7
BTF 10h (CEMS)	$Z_1$	21,9	0,18	-0,09	31,3
	$Z_2$		0,16	0,30	68,7
BTFxs (CEMS)	$Z_1$	43,9	0,08	0,01	61,7
	$Z_2$	53,6	0,13	0,39	38,3
BTFxp (CEMS)	$Z_1$	47,6	0,11	-0,10	48,5
	$Z_2$	52,3	0,09	0,32	51,5

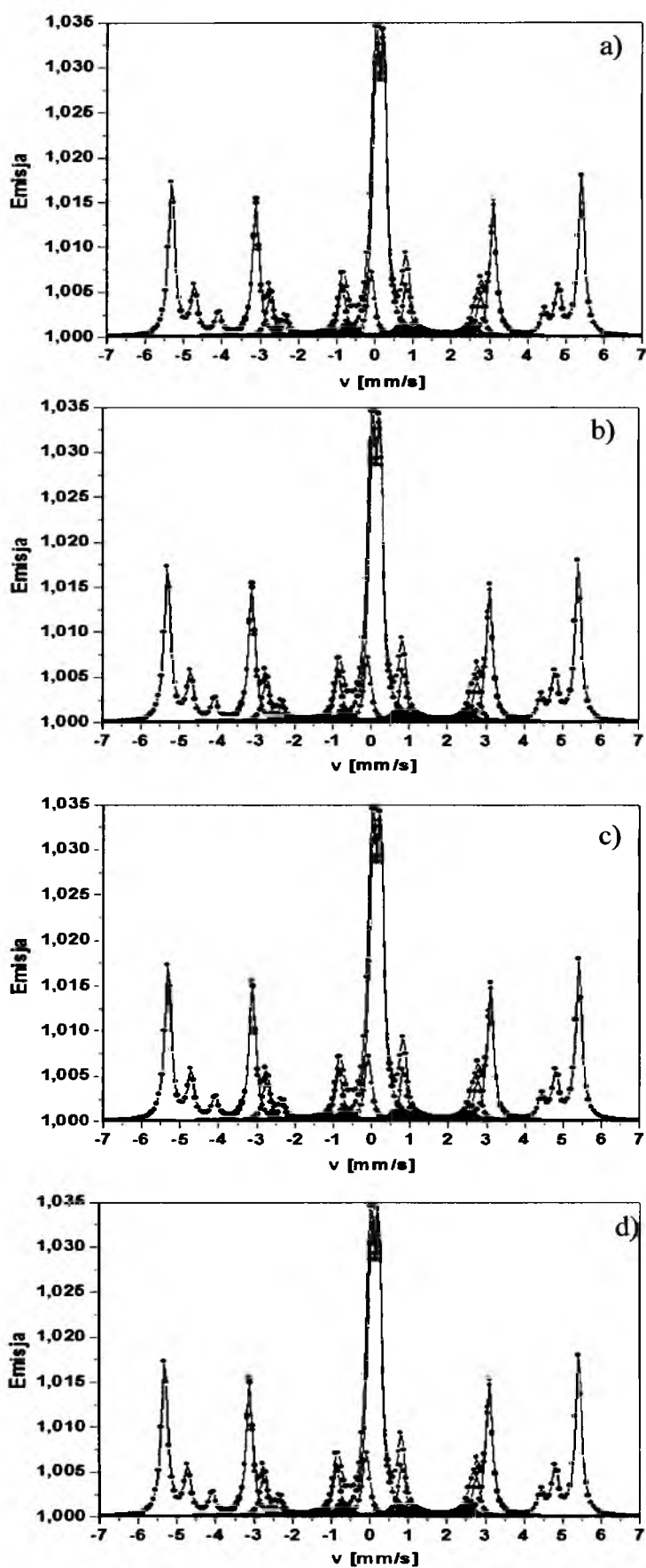
Różnice w wartościach przesunięcia izomerycznego świadczą o zmianie lokalnego otoczenia nuklidu mössbauerowskiego. Wysokie wartości QS obliczone dla składowej  $Z_2$  wskazują na zaburzenia w jednorodnym układzie pierwiastków w warstwach zarówno perowskitowej, jak również bizmutowo tlenowej. Wartości przesunięcia izomerycznego wyznaczone dla wszystkich składowych wyraźnie wskazują, iż atomy żelaza w warstwie perowskitowej otaczane są przez atomy tytanu oraz bizmutu.

Eksperymentalne widma mössbauerowskie wraz z dopasowanymi składowymi dla badanych próbek ceramicznych przedstawiono na rys. 66 – 68.

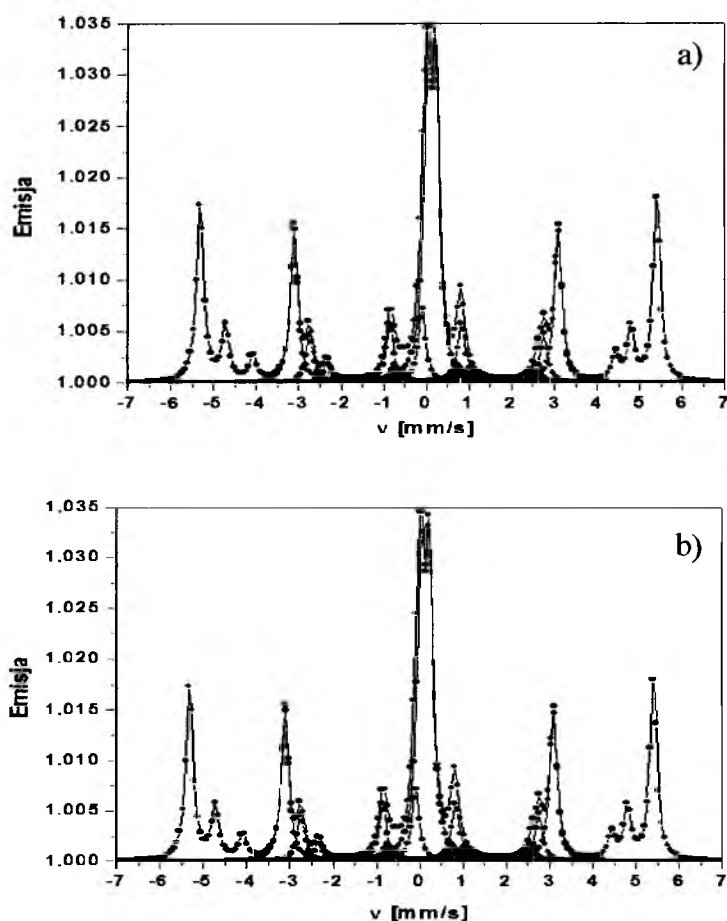


**Rys. 66.** Wyniki badań uzyskane z wykorzystaniem spektroskopii mössbauerowskiej metodą CEMS dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej metodą a) spiekania swobodnego (BTFs) b) jednoosiowego prasowania na gorąco (BTfp).



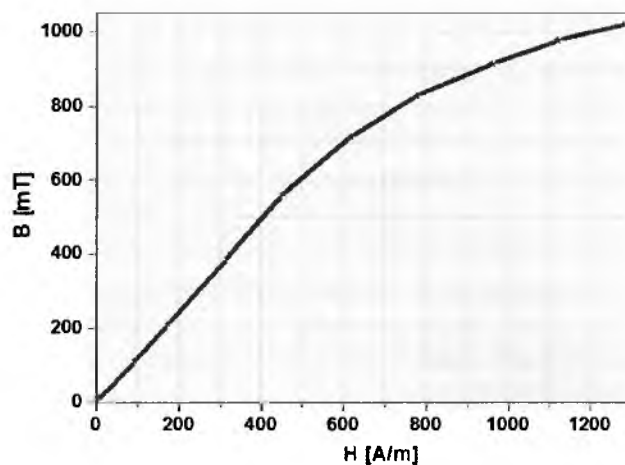


Rys. 67. Wyniki badań uzyskane metodą CEMS dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z substratów po a) 1h, b) 3h, c) 5h oraz d) 10h mielenia [152]



**Rys. 68.** Wyniki badań otrzymane metodą CEMS dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej metodą a) spiekania swobodnego b) jednoosiowego prasowania na gorąco

Właściwości magnetyczne badanej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  potwierdzono także przy zastosowaniu wagi magnetycznej. Krzywą pierwotnego namagnesowania (Rys. 69) wyznaczono przez równoczesny pomiar indukcji magnetycznej  $B$  oraz natężenia zewnętrznego pola  $H$  powodującego uporządkowanie domen.



**Rys. 69.** Przykładowa krzywa pierwotnego namagnesowania uzyskana dla ceramiki BTf.

3.6.2. Gęstość względna

Jednym z podstawowych kryteriów oceny przydatności stosowanej technologii jest wyznaczenie gęstości badanego materiału. W celu obliczenia gęstości teoretycznej, wyznaczono przy użyciu metody Rietvelda wartości parametrów sieciowych dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . W tabeli 16 zestawiono zarówno wartości gęstości wyznaczone doświadczalnie oraz gęstości teoretycznej.

Tabela 16. Zestawienie wartości gęstość ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$

Materiał	$\rho_{\text{eksp}} [\text{kg/m}^3]$	$\rho_{\text{teor}} [\text{kg/m}^3]$	$\rho_{\text{eksp}} / \rho_{\text{teor}} \cdot 100$ [%]
BTFs	7320	8097	90,40
BTFp	7490	8080	92,70
BTF 1h	7540	8112	92,95
BTF 3h	7670	8109	94,59
BTF 5h	7820	8110	96,42
BTF 10h	7810	8112	96,28
BTFxs	7280	8089	90,00
BTFxp	7410	8096	91,53

Z przeprowadzonych badań wynika, że proces wysokoenergetycznego mielenia pozwala na otrzymanie materiału ceramicznego o wyższej gęstości, niż proces ręcznego rozdrabniania. Najmniejszą gęstość uzyskano dla ceramiki otrzymanej ze złożonych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFxs), natomiast najwyższe wartości gęstości otrzymano dla ceramiki: po 5 oraz po 10 godzinach mielenia (BTF 5h, BTF 10h). Związane jest to ze zmniejszeniem się rozmiarów ziaren substratów w procesie mielenia, co pozwala na większą konsolidację oraz gęstsze upakowanie podczas procesu prasowania. Podczas tego procesu zmniejsza się również liczba mikropor w obrębie poszczególnych ziaren.

Ceramika uzyskana w wyniku procesu jednoosiowego prasowania na gorąco (BTFp) charakteryzuje się wyższą wartością gęstości względnej niż ceramika BTF uzyskana

metodą spiekania swobodnego (BTFs). Ciśnienie, podczas jednoosiowego prasowania na gorąco zwiększa kontakt ziaren mieszaniny tlenków i intensyfikuje procesy dyfuzyjne w fazie stałej. Powoduje to obniżenie temperatury syntezy. Równocześnie zewnętrzne ciśnienie ogranicza wzrost ziaren i sprzyja ich gęstszemu upakowaniu. Pozwala to na zmniejszenie porowatości otrzymanej ceramiki. Wyliczone wartości gęstości potwierdzają dobrą jakość badanej ceramiki.

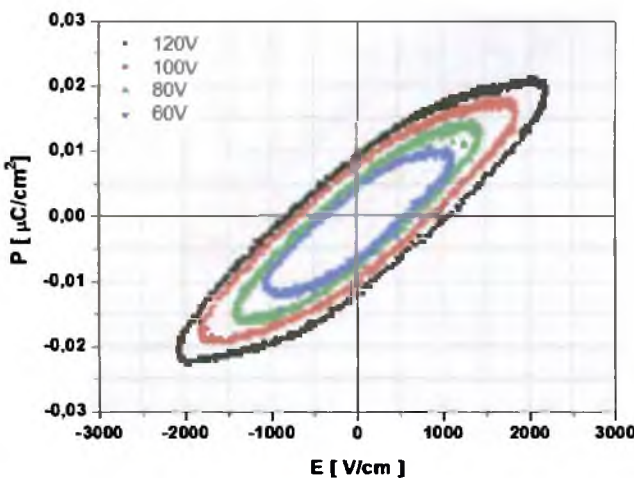
### 3.6.3. Badanie właściwości elektrycznych

#### 3.6.3.1. Pętla histerezy dielektrycznej

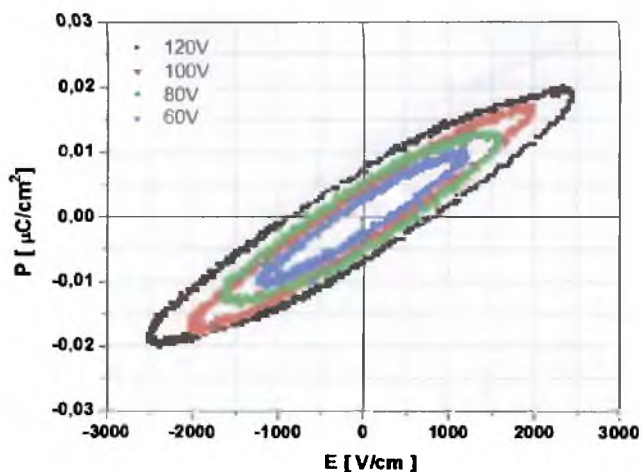
Podstawową charakterystyką materiału ferroelektrycznego jest pętla histerezy dielektrycznej. Próbkę do badań właściwości elektrycznych przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale poświęconym technologii otrzymywania materiału badań. Pętla histerezy jest najważniejszą charakterystyką kryształów ferroelektrycznych.

Wielkość polaryzacji spontanicznej oraz natężenie pola elektrycznego wyznaczono z zależności (75) oraz (76). Wyniki badań obserwacji pętli histerezy dielektrycznej przedstawiono na rys. 70–77. Natomiast w tabeli 17 zestawiono wartości pola koercji ( $E_c$ ), polaryzacji reamentnej ( $P_r$ ) oraz polaryzacji szczątkowej ( $P_s$ ) uzyskane przy napięciu 60V oraz 120V dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ .

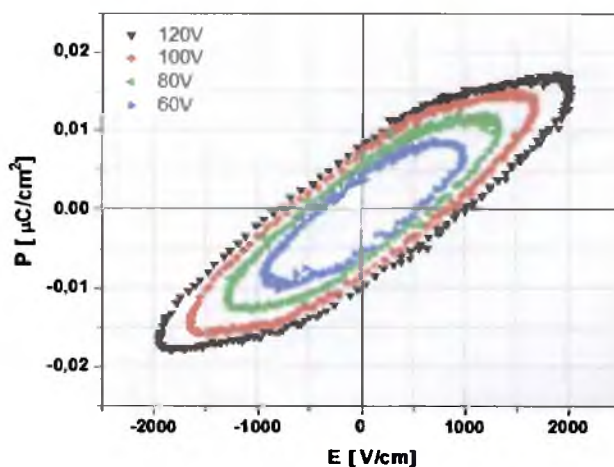
Otrzymane kształty pętli wskazują, że w proces zmian polaryzacji zależy od rodzaju ścian domenowych. Gdy w procesie zmian polaryzacji biorą udział zarówno domeny  $180^\circ$  i  $90^\circ$  to na wykresach obserwuje się ukośną pętlę histerezy (Rys. 70 - 77).



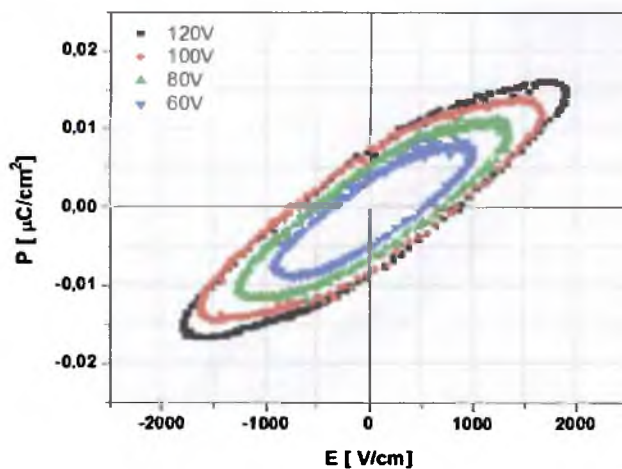
Rys. 70. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą spiekania swobodnego



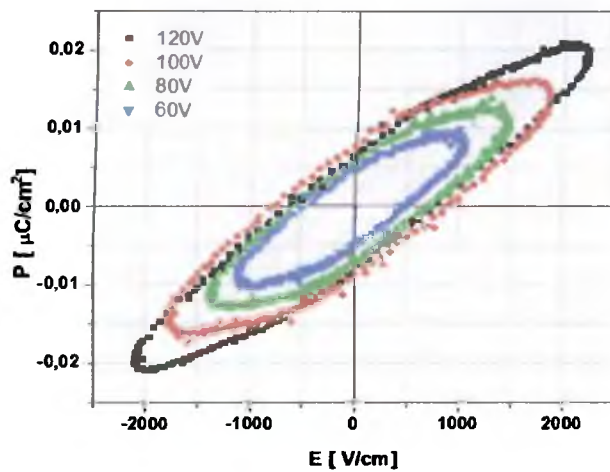
Rys. 71. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTFp)



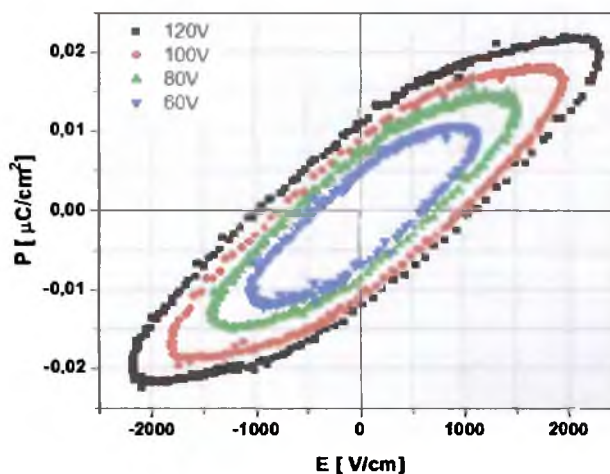
Rys. 72. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 1 godzinę [152]



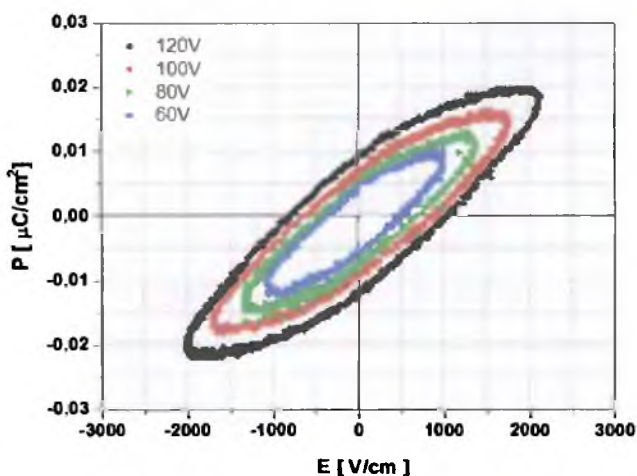
Rys. 73. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 3 godziny [152]



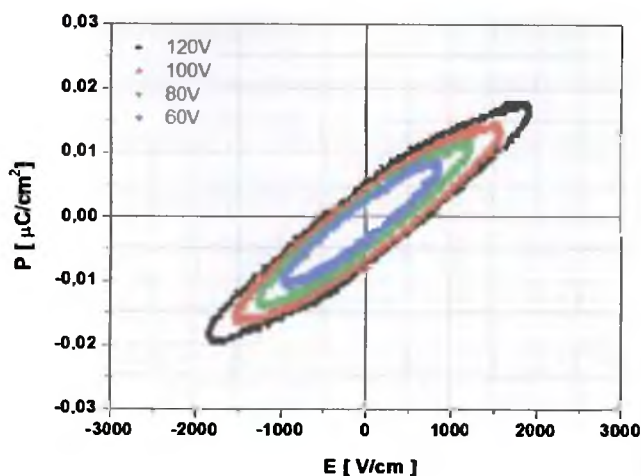
Rys. 74. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 5 godzin [152]



Rys. 75. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 10 godzin



Rys. 76. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFxs)



Rys. 77. Pętla histerezy dielektrycznej uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTfxs)

Tabela 17. Zestawienie wartości  $E_c$ ,  $P_r$  oraz  $P_s$  dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  [152]

Materiał	$E_c$ [V/cm]	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$P_s$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$E_c$ [V/cm]	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$P_s$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]
	U = 60V			U = 120V		
BTfs	307,5	0,003	0,009	927,4	0,010	0,021
BTfp	463,5	0,005	0,009	837,0	0,008	0,019
BTf 1h	455,1	0,004	0,008	906,5	0,009	0,017
BTf 3h	464,5	0,003	0,008	769,5	0,008	0,016
BTf 5h	480,2	0,004	0,009	695,9	0,007	0,020
BTf 10h	517,0	0,003	0,010	1028,5	0,011	0,021
BTfxs	427,6	0,005	0,009	908,2	0,010	0,020
BTfxp	281,5	0,003	0,009	607,8	0,007	0,018

Wzrost napięcia z 60 V na 120 V powoduje zwiększenie natężenia pola koercji oraz wysycanie się badanego materiału. Ceramika  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymana metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTfp, BTfxp) charakteryzuje się mniejszym

polem koercji niż ceramika otrzymana w wyniku spiekania swobodnego (BTFs, BTFxs). Świadczy to o możliwości łatwiejszej polaryzacji. Jednak najlepsze wyniki uzyskano dla ceramiki po spieku proszków wstępnie mielonych przez 5h (Rys. 74). Ceramikę BTF 5h ze względu na najniższą wartość pola koercji ( $E_c = 695,9$  V/cm) jest najłatwiej spolaryzować. Natomiast wartość polaryzacji spontanicznej ( $P_s = 0,02$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) świadczy, iż znacząca liczba dipoli ustawia się zgodnie z kierunkiem natężenia zewnętrznego pola elektrycznego. Dla ceramiki otrzymanej po 10h mielenia (Rys. 75) wartość natężenia pola koercji rośnie do wartości  $E_c = 1028,5$  V/cm. Wpływ na pogorszenie właściwości ferroelektrycznych ma najprawdopodobniej wielofazowość materiału po spieku, będąca następstwem tworzenia się w trakcie mielenia aglomeratów.

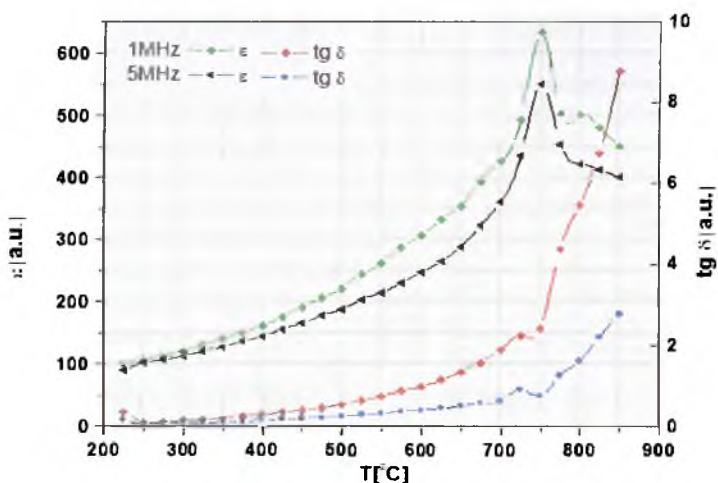
### **3.6.3.2. Przenikalność elektryczna**

W niniejszej dysertacji właściwości dielektryczne materiału zostały scharakteryzowane poprzez przenikalność elektryczną ( $\epsilon$ ) i tangens kata strat ( $\text{tg } \delta$ ). Zakresowi badań w tym aspekcie zostały poddane wszystkie próbki a otrzymane zależności  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  zaprezentowano na rysunkach 78-85.

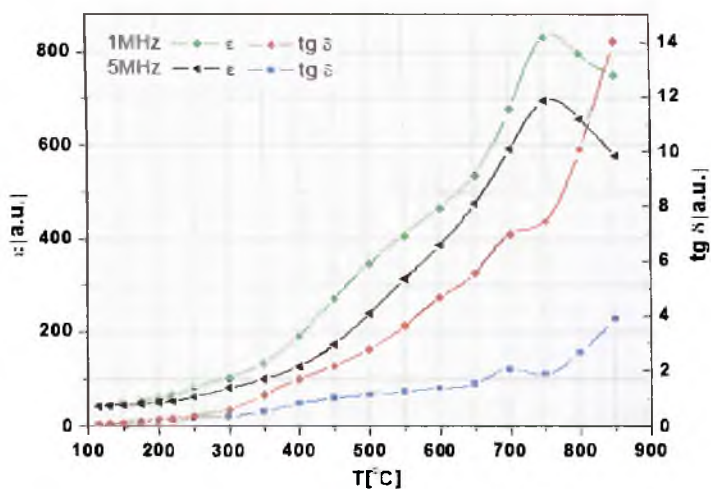
Podczas przemiany fazowej ferroelektryk – paraelektryk w punkcie Curie  $T_{CE} = 750^\circ\text{C}$  zachodzi również zmiana struktury krystalicznej materiału (Rys. 78- 83, oraz Rys. 85). Zmiana ta ma wpływ na wszystkie mechanizmy dielektryczne. Dlatego też z samych zmian temperaturowych zależności  $\epsilon$  trudno jest określić mechanizm zjawisk ferroelektrycznych. Gwałtowny spadek wartości  $\epsilon$  przy ochładzaniu ferroelektryka poniżej punktu Curie, spowodowany jest najprawdopodobniej wzrostem pola wewnętrznego prowadzącym do pojawienia się stanu nasycenia polaryzacji. W pobliżu temperatury Curie polaryzowalność osiąga krytyczną wartość. Jeżeli poniżej  $T_{CE}$  zachowuje się ten sam mechanizm zmian polaryzacji, jak powyżej  $T_{CE}$  wówczas mechanizm ten nasyci się wskutek polaryzacji spontanicznej.

W trakcie obniżania temperatury poniżej temperatury Curie polaryzacja spontaniczna rośnie, natomiast przenikalność elektryczna maleje. Przyłożenie słabych zewnętrznych pól pomiarowych wywołuje mniejszy przyrost polaryzacji, a w związku z tym mniejszych wartości  $\epsilon$ .

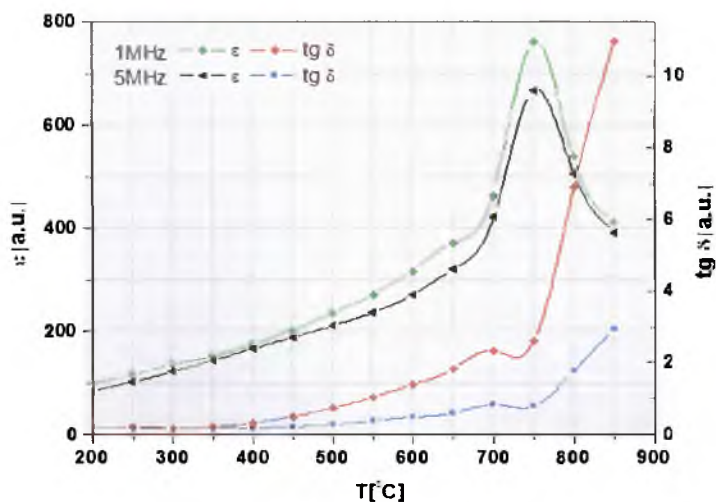




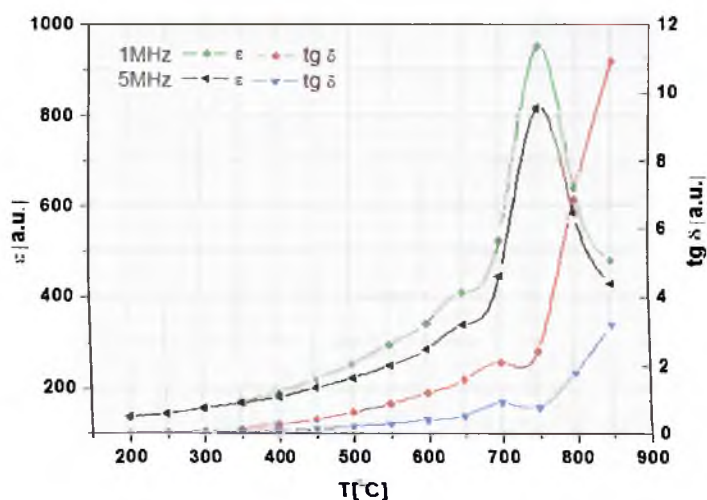
**Rys. 78.** Zależność  $\varepsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFs)



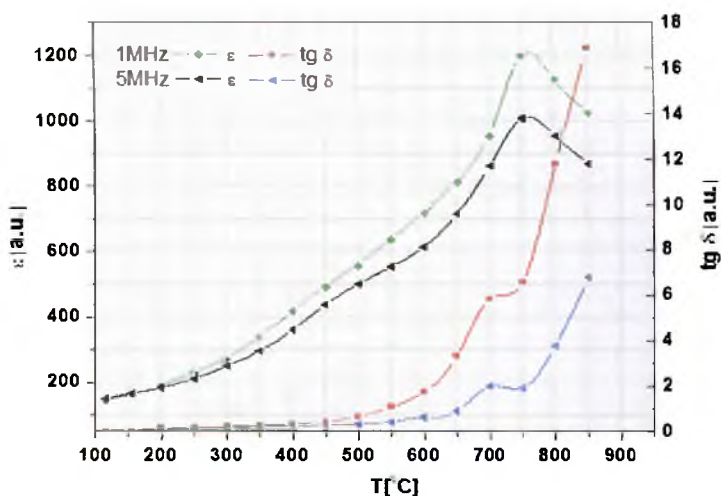
**Rys. 79.** Zależność  $\varepsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTFp)



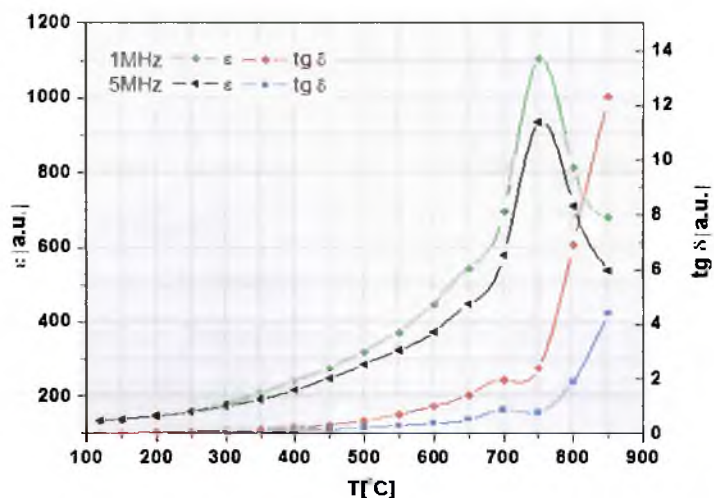
**Rys. 80.** Zależność  $\varepsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 1h



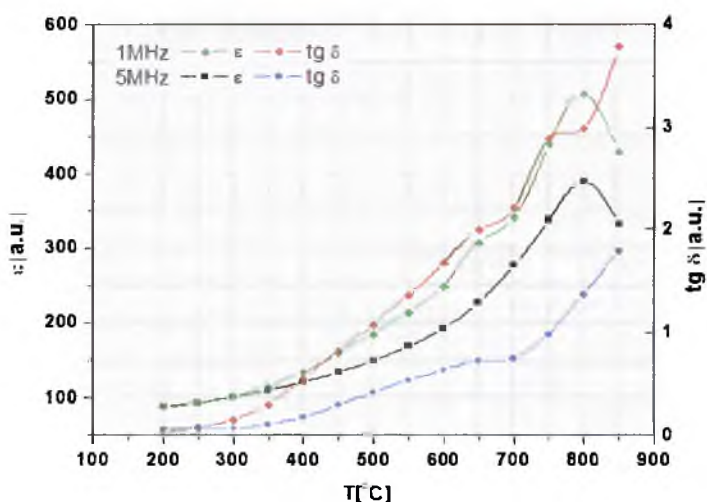
**Rys. 81.** Zależność  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 3h



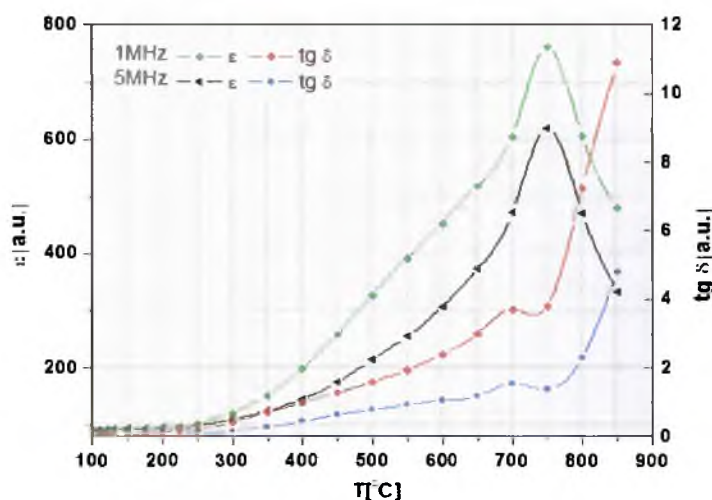
**Rys. 82.** Zależność  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 5h



**Rys. 83.** Zależność  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 10h



**Rys. 84.** Zależność  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTfxs)



**Rys. 85.** Zależność  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTfzp)

Nie zaobserwowano wpływu procesu wysokoenergetycznego mielenia oraz metody spiekania na przesunięcie temperatury przemiany fazowej (Rys. 80 -83). Stwierdzono natomiast wpływ czasu mielenia na wartość przenikalności elektrycznej w temperaturze Curie (Tabela 18).

Największą wartość  $\epsilon$  odnotowano dla materiału po pięciogodzinnym mieleniu (Rys. 82). Związane jest to z jednorodnością ceramiki BTF otrzymanej z substratów po pięciogodzinnym mieleniu. Ponadto znaczący wpływ na wzrost wartości przenikalności elektrycznej ma duża dyspersja ziaren, ich gęstym upakowaniem jak również wzajemnym usytuowaniem wobec siebie poszczególnych ziaren. Gęstość względna ceramiki BTF 5h wynosi 96,42%, natomiast ceramika uzyskana po dziesięciu godzinach wysokoenergetycznego mielenia posiada niższą wartość  $\epsilon$  (Rys. 83), pomimo jednej

z wyższych wartości gęstości względnej wynoszącej 96,28%. Najprawdopodobniej związane jest to z niejednorodnością fazową ceramiki.

**Tabela 18.** Zestawienie wartości parametrów  $\epsilon$ ,  $\text{tg}(\delta)$  w  $T_{CE}$  dla ceramiki BTF

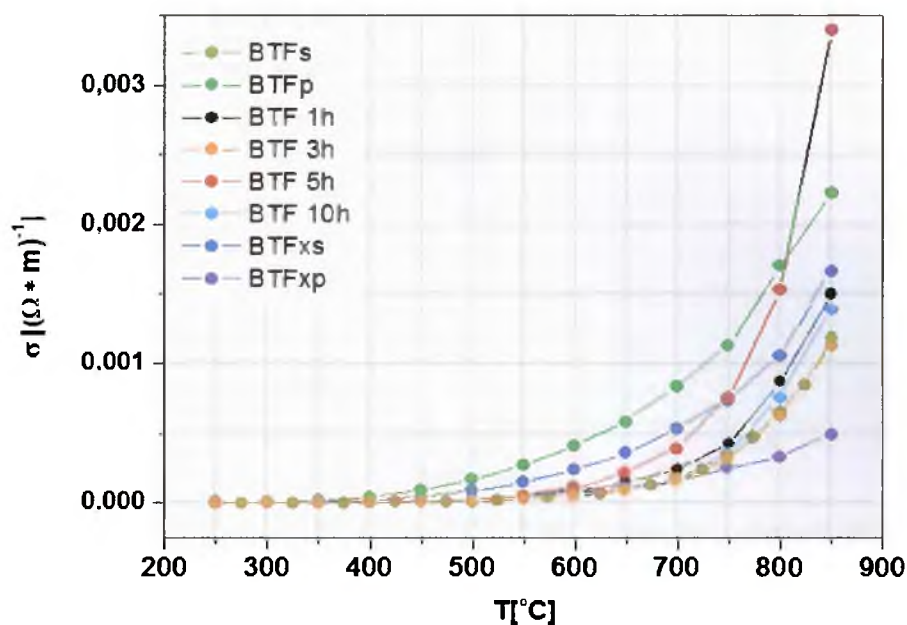
Materiał badań	$T_{CE}$ [°C]	$\epsilon$ w $T_{CE}$	$\text{tg}\delta$ w $T_{CE}$	$\epsilon$ w $T_{CE}$	$\text{tg}\delta$ w $T_{CE}$
		$\nu = 1 \text{ MHz}$		$\nu = 5 \text{ MHz}$	
BTFs	750	634	2,4	550	0,8
BTFp		812	7,5	695	1,9
BTF 1h		762	2,6	667	0,8
BTF 3h		953	2,4	817	0,8
BTF 5h		1206	6,4	1010	1,9
BTF 10h		1105	2,4	935	0,8
BTFxs	800	507	3,0	394	1,3
BTFxp	750	761	3,8	619	1,3

Materiał badań uzyskany w procesie jednoosiowego prasowania na gorąco substratów rozdrabnianych w moździerzu (Rys. 79, Rys. 85) charakteryzuje się wyższymi wartościami przenikalności elektrycznej aniżeli ten otrzymany w wyniku spiekania swobodnego (Rys. 78, Rys. 84). Ceramika otrzymana z prostych tlenków metodą prasowania na gorąco (BTFp) posiada wyższe wartości  $\epsilon$  niż ceramika otrzymana tą samą metodą, ale ze złożonych tlenków (BTFxp). Dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej metodą spiekania swobodnego (BTFxs) obserwujemy przemianę fazowa w temperaturze 800°C (Rys. 84). Związane jest to z brakiem jednorodności badanego materiału, co potwierdziły badania strukturalne przy użyciu metod rentgenowskich.

Część energii elektrycznej zamieniona w dielektryku na energię cieplną określa parametr  $\text{tg} \delta$ . W ferroelektrykach obok strat na przewodnictwo występują również straty związane ze zmianami polaryzacji spontanicznej tzw. straty na histerezę. Poniżej temperatury Curie obserwujemy maksimum  $\text{tg} \delta$ , co związane jest z zanikiem struktury domenowej.

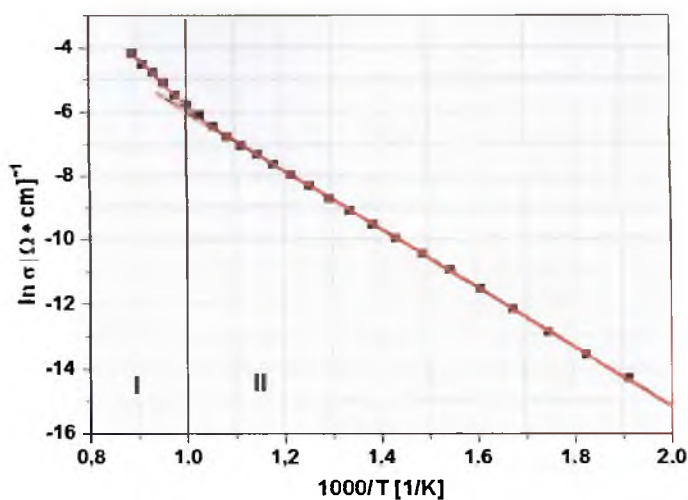
### 3.6.3.3. Przewodnictwo elektryczne

W niniejszej dysertacji analizowano również wpływ temperatury na przewodnictwo elektryczne badanych materiałów ceramicznych. Najwyższą wartość przewodnictwa elektrycznego w temperaturze 850°C obserwuje się dla próbki po BTF 5h (Rys. 86). Otrzymana krzywa  $\sigma(T)$  dla tej próbki charakteryzuje się gwałtownym wzrostem, począwszy od 750°C. Tego typu zachowanie może być wynikiem obniżenia porowatości, a co za tym idzie, wzrostem gęstości i zwiększeniem powierzchni styku międzyziarnowego. Najniższe wartości  $\sigma$  odnotowano dla próbki oznaczonej jako BTFxp, powstałej w następstwie syntezy ze złożonych tlenków. Ze względu na duże ziarna oraz dużą porowatość przewodnictwo w próbce znacznie maleje.

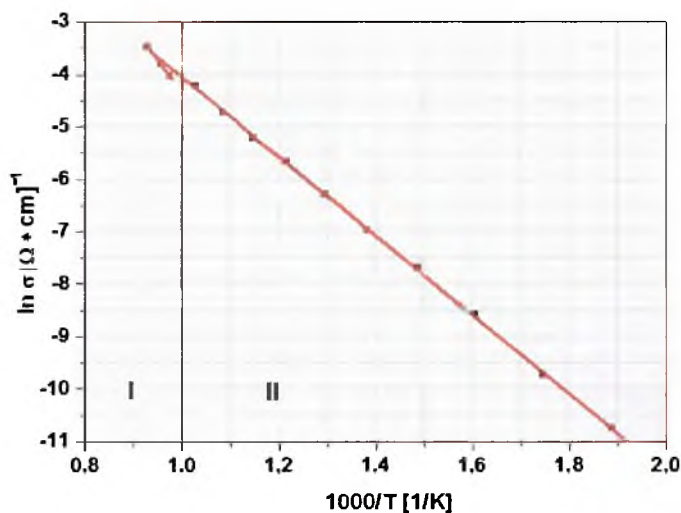


Rys. 86. Temperaturowa zależności przewodnictwa uzyskana dla ceramiki BTF.

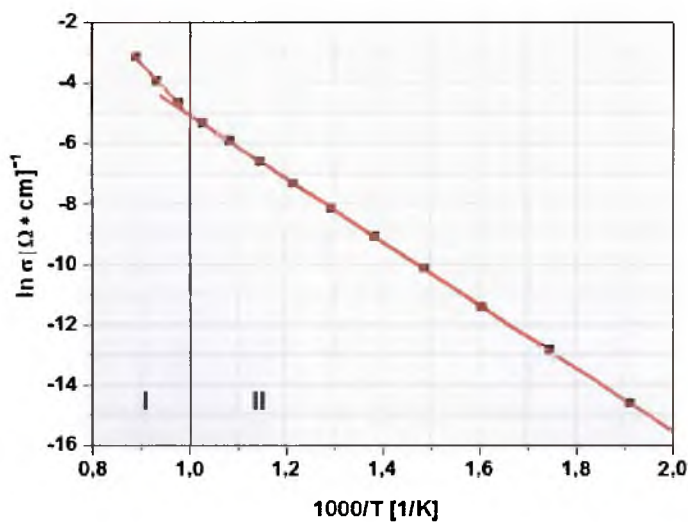
Dla badanego materiału korzystając z zależności (81) obliczono energie aktywacji zarówno w fazie ferroelektrycznej jak i paraelektrycznej. Na rys. 87 - 94 przedstawiono zależność  $\ln\sigma(1/T)$  uzyskane dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , natomiast w tabeli 19 zostały zestawione wartości energii aktywacji obliczone dla badanej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ .



**Rys. 87.** Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFs)

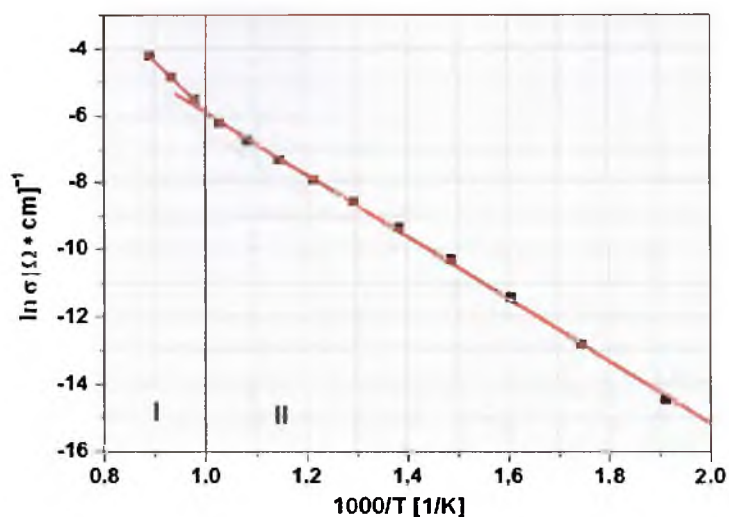


**Rys. 88.** Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej z prostych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTfp)

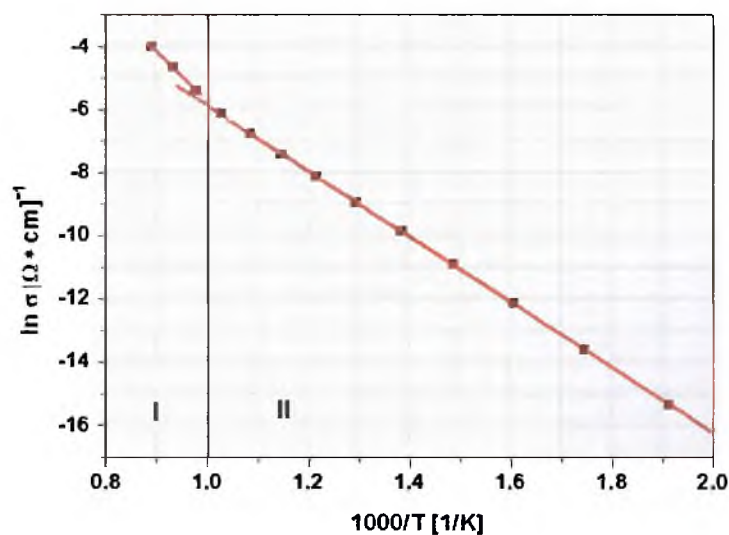


**Rys. 89.** Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 1 godzinę

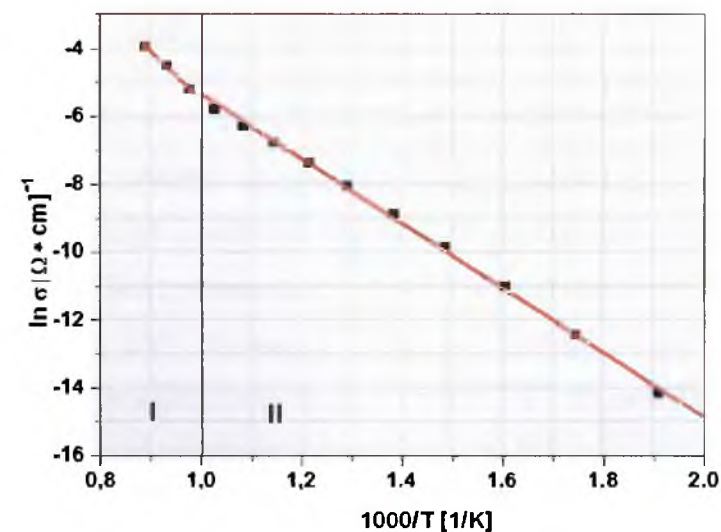




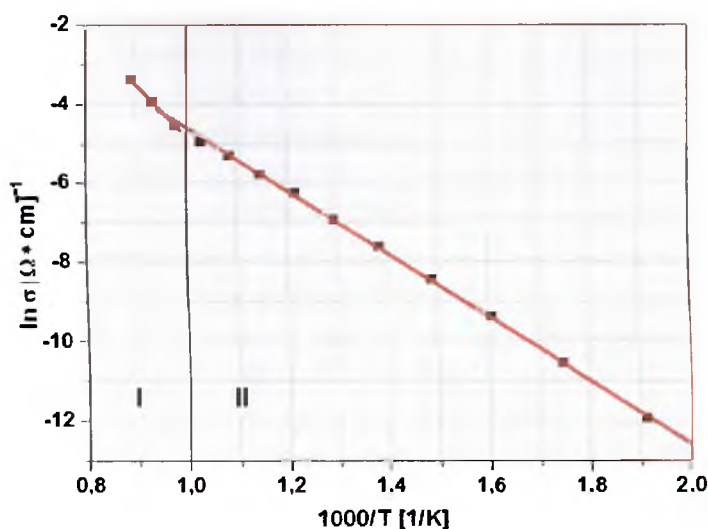
Rys. 90. Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 3 godziny



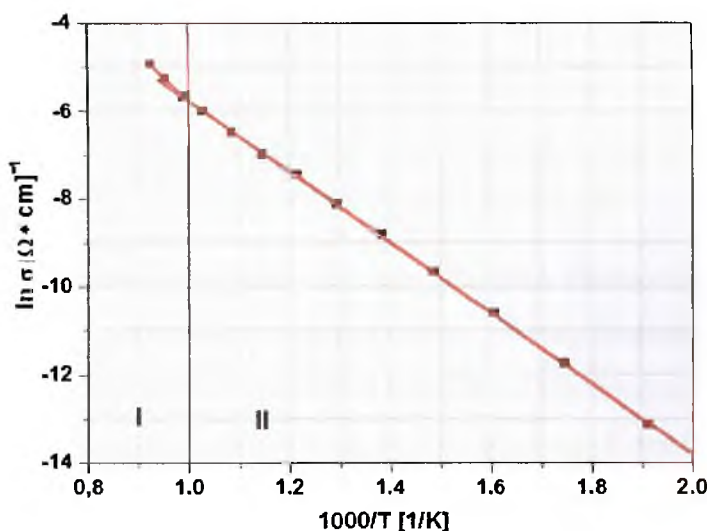
Rys. 91. Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 5 godzin



Rys. 92. Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej po spieku z proszków wstępnie mielonych przez 10 godzin



**Rys. 93.** Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFxs)



**Rys. 94.** Zależność  $\ln \sigma$  ( $1/T$ ) uzyskana dla ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  otrzymanej ze złożonych tlenków metodą jednoosiowego prasowania na gorąco (BTFxp)

Przeprowadzone obliczenia energii aktywacji potwierdziły, iż podczas przemiany fazowej zmianie ulega również energia aktywacji (Tabela 19). W trakcie przemiany ferroelektryk - paraelektryk obserwuje się znaczny wzrost energii aktywacji nośników powyżej punktu Curie. Najwyższe wartości  $E_a$  w obszarze paraelektrycznym prezentują próbki oznaczone jako BTF 1h oraz BTF 5h, odpowiednio: 1,48 eV oraz 1,36 eV. Również w obszarze ferroelektrycznym dla ceramiki BTF 1h oraz BTF 5h odnotowano najwyższe wartości energii aktywacji, wynoszące 0,89 eV.



**Tabela 19.** Zestawienie wartości energii aktywacji dla ceramiki Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub>

Material badań	$E_a$ [eV] w obszarze paraelektrycznym (I)	$E_a$ [eV] w obszarze ferroelektrycznym (II)
BTFs	$1,24 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,04$
BTFp	$1,05 \pm 0,06$	$0,65 \pm 0,05$
BTF 1h	$1,48 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,02$
BTF 3h	$1,13 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,01$
BTF 5h	$1,36 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,03$
BTF 10h	$1,24 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,02$
BTFxs	$1,14 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,01$
BTFxp	$1,01 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,03$

Zmiana wartości energii aktywacji podczas przemian fazowych jest związana ze zmianą odległości międzyatomowych oraz związaną z tym zmianą szerokości pasma energii wzbronionej. Istotną rolę odgrywa również zmiana koncentracji i ruchliwość nośników oraz zmiana wartości polaryzacji remanentnej w skutek zaniku polaryzacji spontanicznej i zanikiem struktury domenowej w fazie paraelektrycznej.

### 3.7. Podsumowanie

W niniejszej dysertacji zaprojektowano i opracowano technologię otrzymywania multiferroikowej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . Ceramikę BTF otrzymano w wyniku reakcji syntezy z prostych tlenków ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) oraz ze złożonych tlenków ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{BiFeO}_3$ ). Substraty do otrzymania materiału badań rozdrabniano ręcznie w moździerzu porcelanowym, co stanowiło jedną metodę przygotowania materiału badań. Drugą metodą było mielenie substratów ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) w wysokoenergetycznym młynku wibracyjnym odpowiednio przez 1, 3, 5 oraz 10 godzin. Metoda ta pozwala to na uzyskanie materiału o różnym stopniu dyspersji. Ogółem otrzymano 6 serii próbek proszkowych oraz 8 serii próbek litych. Przedmiotem niniejszej rozprawy było zbadanie wpływu procesu technologicznego na strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości elektryczne i magnetyczne badanego materiału.

Analiza termiczna procesu spiekania wykazała, że przygotowane proszki pozbawione były części organicznej. Na krzywej DTA w zakresie temperatur 250 – 450°C zaobserwowano piki związane z nukleacją i tworzeniem się małych ziaren. Natomiast zmiany masy na krzywej TG związane są z wyparowaniem wody oraz związków higroskopijnych. Dla badanych materiałów nie przekraczały one 4% masy, co świadczy o prawidłowym przygotowaniu substratów do syntezy.

Badania rentgenowskie wykazały, że prawie wszystkie otrzymane materiały ceramiczne były jednofazowe. Jedynie próbki otrzymane technologią klasyczną ze złożonych tlenków metodą spiekania swobodnego (BTFxs) oraz próbka po dziesięciogodzinnym wysokoenergetycznym mieleniu zawierały więcej niż jedną fazę. W pierwszym przypadku były to fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  oraz  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , co jest najprawdopodobniej wynikiem zbyt długiego czasu spiekania. Natomiast w drugim przypadku obok fazy głównej  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , wykryto śladowe ilości  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  będące następstwem tworzenia się aglomeratów podczas procesu mielenia.

Badania przy użyciu spektroskopii efektu Mössbauera pozwoliły na wykazanie właściwości magnetycznych badanego materiału ceramicznego. Ponadto zastosowanie spektroskopii Mössbauera umożliwiło potwierdzenie procesu mechanicznej syntezy fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  podczas wysokoenergetycznego mielenia.

Przeprowadzone analizy parametrów nadsubtelnych:  $IS$ ,  $QS$  oraz  $B_{hf}$  dla materiałów ceramicznych po spieku (przygotowanych zarówno z prekursorów uzyskanych

w młynie, jak i w wysokoenergetycznym młynie) wykazały, iż jednofazowa ceramika  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  może być opisana przez dwie składowe kwadrupolowe związane z występowaniem atomów  $\text{Fe}^{3+}$  w dwóch różnych pozycjach krystalograficznych.

W przypadku materiału uzyskanego metodą spiekania swobodnego oraz jednoosiowego prasowania na gorąco stwierdzono, że do opisu widma mössbauerowskiego krzywej należy założyć dwie składowe magnetyczne ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ) z nieznacznie różniącymi się wartościami nadsubtelnego pola magnetycznego. Warto zauważyć, iż składowe te różnią się wartością przesunięcia izomerycznego. Wysoka wartość przesunięcia izomerycznego IS charakterystyczna dla składowej perowskitowej świadczy o występowaniu w tej warstwie oprócz atomów Fe atomów tytanu lub bizmutu. Wysokie wartości QS obliczone dla składowej  $Z_2$  wyraźnie wskazują na znaczne zaburzenia w jednorodnym układzie pierwiastków w poszczególnych warstwach zarówno perowskitowej, jak i bizmutowo - tlenowej.

Korzystając z pomiarów spektroskopii efektu mössbauera wyznaczono dla wszystkich próbek wartości nadsubtelnego pola magnetycznego ( $B_{\text{hf}}$ ). Stwierdzono, że  $B_{\text{hf}}$  rośnie w funkcji czasu mielenia od wartości 14,1 dla BTF 1h do wartości 21,9 dla BTF 10h. Proces 10h mielenia prekursorów powoduje wzrost właściwości magnetycznych zarówno składowej  $Z_1$  oraz  $Z_2$ . W przypadku próbek otrzymanych z prekursorów rozdrabnianych ręcznie, wartości nadsubtelnego pola magnetycznego pozostają na zbliżonym poziomie, co może świadczyć o wyższych właściwościach magnetycznych tej grupy materiałów ceramicznych aniżeli ceramiki otrzymanych po spieczeniu prekursorów z wysokoenergetycznego mielenia. Obecność właściwości magnetycznych w analizowanych materiałach ceramicznych potwierdziły badania przeprowadzone przy użyciu wagi magnetycznej. Przykładową krzywą dla ceramiki oznaczonej jako BTFs przedstawia rysunek 69. Przeprowadzane badania nie wykazały różnic we właściwościach magnetycznych w odniesieniu do technologii otrzymywania ceramiki.

Zastosowanie jednoosiowego prasowania na gorąco pozwoliło uzyskać ceramikę o wyższej gęstości względem ceramiki otrzymanej w procesie spiekania swobodnego. Jednak najwyższe wartości gęstości otrzymuje się dla materiału po wysokoenergetycznym mieleniu, przy czym należy podkreślić, że im dłuższy czas mielenia tym większa gęstość otrzymanej ceramiki. Znaczący wpływ na tą zależność ma wzrost dyspersji ziaren oraz występowanie obok faz nanometrycznych również fazy amorficznej. Nie bez znaczenia, jest również fakt, iż podczas wysokoenergetycznego

mielenia zachodzi częściowa mechaniczna synteza, w wyniku, której otrzymujemy nanokrystaliczną fazę  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ .

Przyjęty dla próbek poddanych procesowi prasowania na gorąco, krótki czas spiekania (1h) w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  sprzyjał zachowaniu stechiometrii oraz pozytywnie wpływał na zmniejszenie porowatości w mikrostrukturze. Ponadto stwierdzono, że działanie ciśnienia (5 MPa) w trakcie spiekania powoduje przegrupowanie ziaren i przyspiesza proces zagęszczania. Powyższe parametry zmniejszają porowatość oraz zmniejszają możliwość powstawanie ewentualnych pęknięć naprężeniowych.

Parametry komórki elementarnej  $a_0$ ,  $b_0$  oraz  $c_0$  zależą nie tylko od metody syntezy, ale również od sposobu rozdrobnienia prekursorów. Proces wysokoenergetycznego mielenia powoduje nieznaczłą deformację komórek elementarnych, jak również pozytywnie wpływa na rozdrobnienie ziaren, zwiększenie gęstości, hamuje powstawanie mikropor oraz powoduje jednorodne i kierunkowe ułożenie ziaren spieczonej ceramiki. Wielkość ziaren dla wszystkich próbek, przygotowanych zarówno podczas ręcznego mielenia jak i mechanicznie mieści się w zakresie 1-10  $\mu\text{m}$ . Należy podkreślić tendencję do rozrostu wielkości ziaren w miarę upływu czasu wysokoenergetycznego mielenia prekursorów, przy czym krótszy czas mielenia prekursorów powoduje powstawanie mniejszych ziaren. Wykazano znaczącą różnicę w grubości ziarna w materiale przygotowanym w młynku oraz w młynku wysokoenergetycznym. Dla materiału uzyskanego z prekursorów rozdrabnianych w młynku grubość ziaren mieści się w zakresie od 1 do 5  $\mu\text{m}$ , natomiast dla ceramiki uzyskanej z prekursorów po wysokoenergetycznym mieleniu uzyskano znaczącą redukcję tej wielkości, która oscylowała w zakresie 0,3-0,5  $\mu\text{m}$ .

W dysertacji wykazano również zależność gęstości ceramiki od metody rozdrobnienia substratów. I tak ceramika uzyskana z prekursorów po wysokoenergetycznym mieleniu charakteryzuje się większą gęstością niż ceramika uzyskana z zastosowanego mielenia ręcznego. Spośród wszystkich próbek najwyższą gęstością względną charakteryzowała się ceramika uzyskana z prekursorów po 5 godzinach wysokoenergetycznego mielenia (BTF 5h), która wynosiła 96,42%. Podobną gęstością cechowała się ceramika BTF 10h. Wysoką gęstość dla tych próbek potwierdziły również zdjęcia mikroskopowe pokazujące zwartą i mało porowatą morfologię o dobrze wykształconym ziarnie. Najniższą gęstość względną posiadał materiał po spiekaniu z prostych (BTFs) i złożonych tlenków (BTFxs). Wynika to

z większego rozmiaru ziarna substratów uzyskanych w wyniku ręcznego ucierania proszków.

Kolejnym etapem przy charakterystyce materiałów były badania stanu ferroelektrycznego. Dla wszystkich otrzymanych próbek została przeprowadzona analiza pętli histerezy dielektrycznej, oraz wyznaczono temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych. Przeprowadzone badania wykazały, iż niezależnie od sposobu otrzymania ceramiki nie jest możliwe pełne wysycenie pętli histerezy, co spowodowane jest warstwową budową komórki elementarnej. Podobne wnioski zostały przedstawione w literaturze odnoszącej się do badań przeprowadzonych na innych związkach o strukturze typu Aurivilliusa.

Nie stwierdzono wpływu technologii otrzymywania na przesunięcie temperatury Curie, co potwierdziły badania  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  oraz DTA. Ceramika typu BTF charakteryzuje się wysoką wartością przenikalności elektrycznej oraz stosunkowo dużym tangensem kąta strat dielektrycznych. Stwierdzono, że proces otrzymywania ma istotny wpływ na wartość przenikalności elektrycznej. Najwyższe wartości  $\epsilon$  zaobserwowano dla materiału ceramicznego otrzymanego z prekursorów po pięciogodzinnym wysokoenergetycznym mieleniu (BTF 5h).

Z przedstawionych wyników badań dielektrycznych stwierdzono, że obok ceramiki BTF 5h podobne wartości przenikalności elektrycznej posiada ceramika otrzymana z prekursorów poddanych dzieciogodzinnemu mieleniu. Jednak tangens kąta strat dielektrycznych jest dwukrotnie mniejszy aniżeli BTF 5h. Należy wspomnieć, iż równie wysoką wartość  $\text{tg}\delta$  (1,9) odnotowano dla próbki BTFp. Materiał otrzymany w wyniku ręcznego ucierania, niezależnie od sposobu spiekania ma znacznie niższe wartości przenikalności elektrycznej, co związane jest z jego niższą gęstością.

Zoptymalizowanie warunków technologicznych, polegające na zastosowaniu wysokoenergetycznego mielenia prowadzi do redukcji etapów technologicznych otrzymywania finalnej ceramiki, a tym samym skrócenia czasu i obniżenia kosztów wytwarzania. Proces jednokrotnego spiekania z tak przygotowanych substratów pozwala otrzymać materiał ceramiczny o wyższych parametrach dielektrycznych niż proces jednoosiowego prasowania na gorąco czy też spiekania swobodnego z prekursorów mieszanych ręcznie. Jednak pogarsza on właściwości magnetyczne. Na skalę masową, proces wstępnego mielenia prekursorów przez 5 godzin pozwala na mniej czasochłonne zabiegi technologiczne w celu otrzymania materiału jednofazowego, charakteryzującego się najwyższymi właściwościami dielektrycznymi.

Jeżeli natomiast chcemy uzyskać materiał o lepszych właściwościach magnetycznych, proces rozdrabniania należy prowadzić w taki sposób, aby uzyskać możliwie duże ziarno.

Multiferroikowa ceramika  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  może być potencjalnie zastosowana jako materiał do przechowywania i przetwarzania informacji. Materiały tego typu mogą być sterowane zarówno za pomocą pola elektrycznego jak i magnetycznego.

## 4. WNIOSKI

1. Ceramikę  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  można otrzymać zarówno w wyniku syntezy z prostych tlenków, jak również z odpowiednich roztworów stałych metodą jednoosiowego prasowania na gorąco.
2. Optymalną metodą wytwarzania jednofazowej ceramiki jest spiekanie swobodne z prostych tlenków poddanych uprzednio wysokoenergetycznemu mieleniu przez 5 godzin.
3. Istnieje możliwość mechanicznej syntezy nanokrystalicznej fazy  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  podczas wysokoenergetycznego mielenia prostych tlenków.
4. Gęstość ceramiki BTF zależy od warunków technologicznych. I tak ceramika uzyskana z prostych tlenków z prekursorów po wysokoenergetycznym mieleniu charakteryzuje się większą gęstością niż ceramika uzyskana z mielenia ręcznego niezależnie od metody spiekania.
5. Zastosowanie wstępnego, pięciogodzinnego wysokoenergetycznego mielenia substratów pozwala otrzymać w wyniku spiekania ceramikę  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  charakteryzującą się najwyższymi właściwościami dielektrycznymi.
6. Badania przy użyciu spektroskopii efektu Mössbauera potwierdziły magnetyczne właściwości multiferroikowej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ .

## LITERATURA

1. A. Lawver, Smart Mater Bull, **8**, (2001) 5.
2. A. P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C. B. Fitzgerald, J.M.D. Coey, J Appl Phys, **93**, (2003) 8071.
3. Z. Surowiak, V. P. Dudkevich, *Cienkie warstwy ferroelektryczne*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1996.
4. *Elektroceramika ferroelektryczna*. Red. Z. Surowiak, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004.
5. N. A. Hill, A. Filippetti, J Magn Magn Mater, **242**, (2002) 976.
6. Y. X. Liu, J. G. Wan, J. M. Lin, C. W. Nan, J Appl Phys, **94**, (2003) 5118.
7. M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, S. V. Suryanarayana, Appl Phys Lett, **76**, (2006) 2764.
8. X. W. Dong, K. F. Wang, J. G. Wan, J. S. Zhu, J. M. Liu, J Appl Phys, **103**, (2008) 94.
9. M. Kumar, K. L. Yadav, G. D. Varma, Mater Lett. **62**, (2008) 1159.
10. K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn., **27**, (1969) 378.
11. J. Burfoot, *Ferroelectrics*, London University, London 1967.
12. F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Pergamon Press, Oxford 1962.
13. N.A. Hill, Annu. Rev Mater Res, **32**, (2002) 1.
14. H. Hauser, G. Stangl, J. Hochreiter, Sensors and Actuators, **81**, (2000) 27.
15. H. Ibach, H. Lüth, *Fizyka Ciała stałego*, PWN, Warszawa 1996.
16. I.S. Zheludev, Kristallografiya, **5**, (1960) 346.
17. V.N. Lubimov, I.S. Zheludev, Kristallografiya, **8**, (1963) 313.
18. R. Fuchs, Philos Mag, **11**, (1965) 647.
19. R.R. Birss, R.G. Shrobsall, Philos Mag, **5**, (1967) 687.
20. V.N. Lubimov, DAN SSSR, **181**, (1968) 858.
21. H. Schmid, Ferroelectrics, **162**, (1994), 317.
22. E.G Fresenko, *Semeistvo perovskita i segnetoelektrichestvo* Atomizdat, Moskwa 1972.
23. C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1976.
24. M.C. Li, J. Driscoll, L.H. Liu, L.C. Zhao, Mat Sci Eng, A, **346**, (2006), 438.
25. X.Y. Zhang, J.Y. Dai, Solid State Chem, **33**, (2005), 147.



26. B. Aurivillius, Arkh. Khemi, **1**, (1949), 499.
27. B. Aurivillius, Arkh. Khemi, **2**, (1950), 512.
28. K.A. Yee, T.A. Albright, D. Jung, M.H. Whangbo, Angew Chem Int Edit, **101**, (1989), 789.
29. G.A. Smolenskii. I.E. Chupis, Problems in solid state physics. Eds. Prokhorov A.M., Prokhorov A.S. MIR Publications, Moskwa 1984, 81.
30. H. Faquir, H. Chiba, M. Kikuchi, Y. Syono, J Solid State Chem, **142**, (1999), 113.
31. C.H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs, S. H. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot, J Solid State Chem, **164**, (2002), 280.
32. N. A. Lomanova, M. I. Morozov, V. L. Ugolkov, and V. V. Gusarov, Inorg Mater, **42**, (2006), 189.
33. R.R. Birss. R.G. Shrubsall, Philos Mag, **5**, (1967) 687.
34. L. Kozłowski, *Wstęp do fizyki ciała stałego cz. II*, WSP, Katowice 1968.
35. J. Ryn, S. Priya, K. Uchino, H. E. Kim, J Electroceram, **8**, (2002), 107.
36. Y. X. Liu, J. G. Wan, J.M. Lin, C. W. Nan, J Appl Phys, **94**, (2003), 5118.
37. T. Ueno, J. Qiu, J. Tani, J Magn Magn Mater, **258**, (2003), 490.
38. J. L. Prieto, C. Aroca, P. Sanchez, E. López, M. C. Sanchez, J Magn Magn Mater, **174**, (1997), 289.
39. J. L. Prieto, C. Aroca, E. López, M. C. Sanchez, P. Sanchez, J Magn Magn Mater, **215**, (2000), 756.
40. S. B. Kim, K. T. Park, C. S. Kim, J Appl Phys, **89**, (2001), 7681.
41. H. Tabata, K. Ueda, T. Kawai, Mater. Sci. Eng., **B56**, (1998), 140.
42. A. P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C. B. Fitzgerald, J. M. D. Coey, J Appl Phys, **93**, (2003), 8071.
43. J. P. Zhou, R. Dass, H. Q. Yin, J-S. Zhou, L. Rabenberg, J. B. Goodenough, J Appl Phys **87**, (2000), 5037.
44. H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes – Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca – Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wutling, A. Roytburg, R. Ramesh, Science, **303**, (2004), 661.
45. T. Wada, Y. Tokunaga, A. Kajima, M. Inoue, T. Fujii, B. Jeyadevan, K. Tohji, Appl. Surface Sci., **113**, (1997), 212.
46. Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Materiały do ćwiczeń z rentgenowskiej analizy strukturalnej* Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1982.

47. M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and application of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford 1977.
48. W. G. Cady, *Piezoelectricity*, Pergamon Pres, New York – London, 1946.
49. W. Voigt: *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzing Universität, Leipzing 1928.
50. F. Jona, G. Shirane: *Ferroelectric crystals*. Pergamon Pres, Oxford, 1962.
51. I.S. Zheludev, L.A. Shuvalov, *Izv. AN SSSR, Ser.fiz.*, **21**, (1967) 266.
52. R. Blinc, B. Žekš: *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974.
53. A. Jaśkiewicz, *Struktura domenowa ferroelektryków*, Uniwersytet Wrocławski Wrocław, 1975.
54. T. Jardiell, A. C. Caballero, J. F. Fernández, M. Villegas, *J Eur Ceram Soc* **26**, (2006) 2823–2826.
55. Y.X. Liu, J.G. Wan, J.-M. Lin, C.W. Nan, *J Appl Phys*, **94**, (2003) 5118.
56. S. Ahn, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, *Mater. Res. Bull.*, **35**, (2000) 26.
57. G.A. Smolenskii, *Fizika segnetoelektrikov*, Nauka, Leningrad 1978, 398.
58. N.A. Hill, A. Filippetti, *J Magn Magn Mater*, **242–245**, (2002) 976 – 979.
59. J. Ravez, *C.R. Acad. Sci Paris, Serie IIc, Chemic/Chemistry*, **3**, (2002) 267-283.
60. J. Ravez, M. Laatmani, J.P. Chaminade, *Solid State Commun*, **32**, (1979) 749.
61. H. Faquir, H. Chiba, M. Kikuchi, Y. Syono, *J Solid State Chem*, **142**, (1999) 113.
62. V. K. Wadhawan, *Resonance* **7**, (2002) 49.
63. H. Tabata, K. Ueda, T. Kawal, *Mater Sci Eng*, **1**, (1998) 140.
64. T. Takenaka, K. Komura, K. Sakata, *Jap. J Appl Phys*, **35**, (1996) 5080.
65. J. S. Kim *J Eur Cer Soc*, **24**, (2004) 1551.
66. S. C. Abrahams, E.T. Keve, *Ferroelectrics*, **2**, (1971) 129.
67. C. M. Hurd, *Contemp Phys*, **23**, (1982) 469.
68. R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge 1994.
69. V. K. Wadhawan, *Phase Transit*, **3**, (1982) 3.
70. G.A. Smolenskii, *FTT*, **4**, (1962) 1095.
71. L.D. Landau, E.N. Livskie, *Elektrodinamika sploshnykh sred*, Nauka, Moskwa 1959.
72. H. J. Borchard, P. E. Biersted, *J Appl Phys*, **38**, (1967), 2057.
73. Y. N. Venevcev, V. V. Gagulin, V. N. Lubimov *Segnetomagnitnye veshchestva*, In *Segnetoelektriki*, Red. V. C. Filipiev, Nauka, Rostov na Donu 1983, 21.

74. N.A. Hill, A. Filipetti, J Magn Magn Mater, **2**, (2003), 976.
75. R. A. Hatt ,D. M. Hatt , Ferroelectrics,**226**, (1999) 61.
76. D.M. Hath, W. Cao , Ferroelectrics, **222**, (1999) 1.
77. O. Raymond, R. Fond, J. Portelles, J.M. Siqueiros, J.Appl. Phys., **97**, (2005), 107.
78. G. Dercz, **J. Rymarczyk (Dercz)**, K. Prusik, A. Hanc, L. Pająk, J. Ilczuk, Arch Metall Mater, przyjęte do druku, (2009).
79. **J. Rymarczyk (Dercz)**, D. Machura, J. Ilczuk, Z. Surowiak, Europ Phys J, **154**, (2008), 191.
80. R.M. Heizen, V mire nauki, **8**, (1988), 36.
81. J. C. Toledano, Ann. Telecomun, **29**, (1974) 249.
82. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, Appl Phys Lett, **86**, (2005), 62.
83. C.F. Chung, J.P. Lin, J.M. Wu, Appl Phys Lett, **88**, (2006), 242.
84. G.A. Smolenskii, FTT, **4**, (1962), 1095.
85. X.Y. Mao, W. Wang, X.B. Chen, Solid State Commun, **147**, (2008), 186.
86. A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush,V. S. Pokatilov, A. K. Zvezdin *Europhys. Lett.*, **50**, (2000), 547.
87. I Sosnowska, T Peterlin-Neumaier,E Steichele J. Phys. C: Solid State Phys, **15**, (1982), 4835.
88. A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, I. Margiolaki, Solid State Commun, **140**, (2006), 359.
89. G.L. Yuan, S.W. Or, Y.P. Wang, Z.G. Liu, J.M. Liu, Solid State Commun, **138**, (2006), 76.
90. Y. Tokura T. Arima, Jap J Appl Phys, **26**, (1991), 66.
91. R. Yoshizaki, , Physica C, **173**, (1991), 89.
92. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, Jap. J Appl Phys, **26**, (1987), 151.
93. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jap. J Appl Phys, **27**, (1988), 209.
94. D. Munz, T. Fett, *Ceramics*, Berlin, Springer-Verlag 1999, 298.
95. S.P. Matsuda, S. Takencki, A. Soeta, T. Suzuki, K. Aihara, T. Kamo, Jap. J Appl Phys, **27**, (1988) 2062.
96. S. Juszczak, M. Gogołowicz, *Własności magnetyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych*, UŚ, Katowice 1993.
97. J.G. Bednorz, K.A. Müllera, Z. Phys B, **64**, (1988), 941.

98. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Horn, P. L. Meng, L. Gao, Z. J. Gao, Z. J. Huang, Y. Z. Wang, C.W. Chu, *Phys Rev Lett*, **58**, (1987), 908.
99. Z. Surowiak, G. A. Gieguzina, E. G. Fresenko, A. Lisińska, E. T. Skurayeva, *Pol J Chem*, **38**, (1994), 3.
100. C.W. Chu, *Phys Rev Lett*, **60**, (1988), 941.
101. L. Viciu, N. Liziard, V. Golub, T. A. Kodenkandath, J. B. Wiley *Materials Res Bull*, **39**, (2004) 2147.
102. Z. Li, G. Li, J. Sun, Y. Wang, L. You, J. Lin, *Solid State Sci*, **8**, (2006), 1035.
103. E. C. Subbarao, *J Am Ceram Soc*, **45**, (1962), 166.
104. E.C. Subbarao, *Ferroelectrics*, **5**, (1973) 267.
105. D. Machura, **J. Rymarczyk (Dercz)**, J. Ilczuk, *Ceramics* **103**, (2008) 261.
106. G.A.Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaja, *Fiz. Tverd. Tela*, **1**, (1959), 169.
107. M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Application of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press Oxford ,1977, 624.
108. **J. Rymarczyk (Dercz)**, G. Dercz, J. Ilczuk, XXXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej, AGH, (2008) 274.
109. E.C. Subbarao, *Bull Am Phys Soc*, **5**, (1960), 423.
110. E.C. Subbarao, *J Chem Phys*, **34**, (1961), 695.
111. L.G.Van Uitert, L.Egerton, *J Appl Phys*, **32**, (1961), 959.
112. S.F. Cummins L.E. Cross, *J Appl Phys Lett*, **10**, (1967), 14.
113. F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Pergamon Press, Oxford, 1962, 386.
114. M.I. Morozov, L.P. Mezentseva, and V.V. Gusarov, *Russ J Gen Chem*, **72**, (2002), 1038.
115. D. Machura, Z. Surowiak, **J. Rymarczyk (Dercz)**, J. Ilczuk, *Europ Phys J*, **154**, (2008), 135.
116. K. Sunahara, J. Yano, K. Kakegawa, *J Europ Cer Soc*, **26**, (2006) 623.
117. D. Machura, **J. Rymarczyk (Dercz)**, J. Ilczuk, *Europ Phys J*, **154**, (2008), 131.
118. R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *App Surf Sci*, **252**, (2006) 2477.
119. I.G. Ismailzade, V.J. Nesterenko, F.A. Mirishli, P.G. Rustamov, *Kristallografiya*, **12**, (1967) 168.
120. J.A. Deverin, *Ferroelectrics*, **19**, (1978) 9.

121. A. Srinivas, M.M. Kumar, S.V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram, *Mater Bull*, **34**, (1999), 989.
122. R.S. Singh, G.S. Kumar, T. Bhimasankaram, S.V. Suryanarayana, *Solid State Commun*, **91**, (1994), 567.
123. M.M. Kumar, A. Srinivas, G.S. Kumar, S.V. Suryanarayana, *Solid State Commun*, **104**, (1997), 741.
124. M. Santos, S. Parashar, A.R. Raju, Zhao Y.S., Cheetham A.K., Rao C. N. R., *Solid State Commun*, **122**, (2002), 49.
125. G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, in: *Problems in solid state physics*. Eds. A.M. Prokhorov, A.S. Prokhorov MIR Publications, Moskwa 1984, 82.
126. R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, *Mater Res Bull*, **6**, (1971), 1029.
127. **J. Rymarczyk (Dercz)**, D. Machura, J. Ilczuk, G. Nawrat, *Ceramics*, **103**, (2008), 267.
128. X.W. Dong, K.F. Wang, J.G. Wan, J.S. Zhu, J.M. Liu, *J Appl Phys*, **103**, (2008), 410.
129. **J. Rymarczyk (Dercz)**, D. Machura, J. Ilczuk, *Europ Phys J*, **154**, (2008), 187.
130. F. Kubel, H. Schmid, *Ferroelectrics*, **129**, (1992), 101.
131. **J. Rymarczyk (Dercz)**, G. Dercz, J. Ilczuk, *Acta Phys Pol A*, **114**, (2008) 191.
132. **J. Rymarczyk (Dercz)**, A. Hanc, G. Dercz, J. Ilczuk, *Acta Phys Pol A*, **114**, (2008) 1579.
133. G. Dercz, **J. Rymarczyk (Dercz)**, A. Hanc, K. Prusik, R. Babilas, L. Pająk, J. Ilczuk, *Acta Phys Pol A*, **114**, (2008), 1623.
134. I.A. Santos, H.L.C. Grande, V.F. Freitas, S.N. Medeiros, A. Paesano Jr, L.F. Cótica, E. Radovanovic, *J of Nan-Cryst Solids*, **352**, (2006), 3721.
135. C.H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs, S. H. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot, *J Solid State Chem*, **164**, (2002), 280.
136. A. Bergstein, S. Krupicka *Ceramika materiałów dielektrycznych i magnetycznych*, Warszawa WNT 1961.
137. T. Gibas, *Spieki ceramiczne i cermetale*, Warszawa WNT 1961.
138. R. Pampuch, *Ceramic materials- an introduction to their properties*, Warszawa, PWN, 1976.
139. K. Okadzaki, *Ceramic Engineering for Dielectrics*, Tokyo, 1969.
140. A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*. Wydanie drugie zmienione i uzupełnione WNT, Warszawa 1998.

141. A. Hryniewicz, D. Kuglawczuk, Spektroskopia mössbauerowska, Metody badań minerałów. Praca zbiorowa pod redakcją A. Bolowskiego i W. Żabińskiego, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1988.
142. K. Krop, *Fizyka ciała stałego – laboratorium*, Skrypt uczelniany AGH nr 900, Kraków 1983.
143. M. Blicharski, *Inżynieria materiałowa. Stal*. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 2004.
144. H. Toraya, J Appl Crystallogr, **19**, (1986), 440.
145. G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall, **1**, (1953), 22.
146. H.M. Rietveld, J Appl Crystallogr, **3**, (1969) 65.
147. R.A. Young The Rietveld method, Oxford University Press, 1993.
148. R.J. Hill, C.J. Howard, J Appl Crystallogr, **20**, (1987), 467.
149. B. J. Lee, E. J. A. Pope, Chemical processing of ceramics, Eds., Mareel Dekker, Inc., New York 1994.
150. R. Londauer, D.R. Young, M.E. Drougard, J Appl Phys, **27**, (1956), 752.
151. G. Dercz, **J. Rymarczyk (Dercz)**, A. Hanc, K. Prusik, B. Solecka, R. Babilas, L. Pająk, Powder Metall Met C+, (2009), w druku.
152. **J. Dercz, (Rymarczyk)**, G. Dercz, K. Prusik, B. Solecka, A. Starczewska, J. Ilczuk, Int J Thermophys, (2009), w druku.

## STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej dysertacji jest opracowanie technologii otrzymywania oraz zbadanie właściwości elektrycznych i magnetycznych multiferroikowej ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ .

Rodzina materiałów inteligentnych, wykazujących współistnienie właściwości ferroelektrycznych i magnetycznych jest liczna. Najczęściej wytwarzane są one w formie monokryształów, polikryształów, kompozytów oraz w postaci cienkich warstw.

Układy sztucznej inteligencji bazujące na ferroikach mogą być sterowane za pomocą ściśle określonego rodzaju oddziaływań np. elementy ferromagnetyczne za pomocą pola magnetycznego, natomiast elementy ferroelektryczne - pola elektrycznego. Jednak proces formowania się tego typu związków oraz współistnienie właściwości magnetycznych i elektrycznych jest słabo zbadany zarówno pod względem teoretycznym jak również eksperymentalnym.

Niniejsza dysertacja składa się z dwóch części: literaturowej oraz eksperymentalnej. W części literaturowej dokonano przeglądu istniejącego stanu wiedzy dotyczącego materiałów multiferroikowych o perowskitopodobnej strukturze. Podano ogólną charakterystykę warstwowych perowskitopodobnych struktur ze szczególnym wskazaniem na związki, które stanowiły temat rozprawy ( $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ) lub też posłużyły jako substraty do otrzymania BTF.

W części eksperymentalnej opisano technologię otrzymywania BLPO o  $m = 4$  o strukturze typu Aurivilliusa. Przeprowadzono optymalizację warunków syntezy i zagęszczania przy użyciu następujących metod: DTA, TG, XRD, EDS, SEM, TEM, HRTEM, MS oraz pomiaru gęstości względnej. W dysertacji przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości elektrycznych i magnetycznych. Autorka wykazała również multiferroikowy ferroelektromagnetyczny charakter badanej ceramiki. Określiła wpływ technologii otrzymywania na strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości elektryczne i magnetyczne ceramiki BTF.

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, że przeprowadzone badania przyczyniły się do optymalizacji procesu technologicznego otrzymywania ceramiki  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  oraz pozwoliły określić potencjalne możliwości aplikacyjne badanej ceramiki.